ORSAY
Série A
N° d'ordre

1030

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Juan Pedro GOMEZ JAEN

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE DANS LES ALLIAGES CONCENTRES

APPLICATION AU SYSTEME FER PALLADIUM

Soutenue le 20 janvier 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	LACOMBE	Président
	PHILIBERT PASCARD	Examinateurs
	CALAIS	Invité

ORSAY
Série A
N° d'ordre

1030

THESE

PRESENTEE

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Juan Pedro GOMEZ JAEN

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DIFFUSION A L'ETAT SOLIDE DANS LES ALLIAGES CONCENTRES

APPLICATION AU SYSTEME FER PALLADIUM

Soutenue le 20 janvier 1973, devant la Commission d'Examen

MM.	LACOMBE	Président
	PHILIBERT PASCARD	Examinateurs
	CALAIS	Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été effectuée au Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses, dans les laboratoires du Département des Eléments Combustibles au Plutonium (Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides).

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Paul LACOMBE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay, Directeur de l'Enseignement du Troisième Cycle de Métallurgie Spéciale, à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires de Saclay, Directeur du Centre de Recherches Métallurgiques de l'Ecole des Mines de Paris, pour m'avoir orienté dans cette voie et accepté de présider le jury de ma thèse.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Jean PHILIBERT, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay et Directeur du Laboratoire de Physique des Matériaux au Centre National de Recherche Scientifique et à Monsieur P. PASCARD, d'avoir bien voulu être membres de ce jury.

Je suis heureux de remercier Monsieur Daniel CALAIS, Chef de la Section de Métallurgie du Plutonium et des Actinides pour ses précieux conseils, ainsi que Clotilde REMY, Alain LANGUILLE et Jean-François CORNET, qui m'ont beaucoup aidé dans l'exécution de ce travail

tant du point de vue théorique que pratique. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon amitié.

Je remercie également tous mes collègues du Laboratoire et en particulier, Robert LEBEUZE et François de KEROULAS pour leurs conseils à la microsonde, Silvano CLOCCHIATTI pour l'exécution toujours rapide de travaux divers, Jean-Pierre ZANGHI, Alain LEFORT et Michel FROMONT, soient aussi assurés de mon amité.

TABLE DES MATIERES

- INTRODUCTION

- CHAPITRE I - THEORIE PHENOMENOLOGIQUE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE

I - Théorie phénoménologique de la diffusion chimique sans tenir compte des défauts ponctuels mis en jeu dans le mécanisme de diffusion

1 - Rappel des équations de FICK à volume molaire constant
2 - Equations de FICK à volume molaire variable
3 - Expression de la source d'entropie σ_M
4 - Expression de la première équation de DARKEN
5 - Expression de la seconde équation de DARKEN
6 - Relation entre les flux intrinsèques dans les référentiels W_s et W_v
7 - Reformulation de la première équation de DARKEN
8 - Reformulation de la deuxième équation de DARKEN
9 - Relations de DEHLINGER
10 - Détermination des coefficients de diffusion intrinsèques
11 - Relation entre la vitesse v et le coefficient de diffusion chimique D

II - Théorie phénoménologique de la diffusion chimique en tenant compte des lacunes

1 - Vitesse atomique moyenne et flux de diffusion

2 - Relation entre le flux J_j et la source de lacunes σ_l

3 - Expression de la source d'entropie

4 - Identité des sources d'entropie σ_M exprimée dans le référentiel MATANO et σ_K exprimée dans le référentiel KIRKENDALL

5 - Application du principe de CURIE

6 - Expression des flux en fonction des forces

7 - Expression des flux et des forces dans le cas où le système binaire ab contient des atomes marqués

8 - Diffusion de radioisotopes dans un gradient de concentration

- CHAPITRE II - THEORIE ATOMIQUE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE

I - Rappel de quelques mécanismes élémentaires de diffusion

1 - Mécanisme lacunaire

2 - Mécanisme interstitiel indirect

II - Equations de diffusion dans un gradient de concentration

III - Modèle de MANNING dans les alliages concentrés

1 - Autodiffusion

2 - Diffusion chimique

3 - Influence du champ de force sur l'expression des flux intrinsèques

4 - Influence du champ de force sur l'expression des coefficients de diffusion intrinsèques

IV - Comparaison entre les expressions des flux en théorie atomique et en théorie phénoménologique

V - Expression des coefficients phénoménologiques en fonction des coefficients de diffusion

VI - Relation entre les termes correctifs r_a et r_b dûs au "vent de lacunes"

VII - Relation entre les termes correctifs r_i dûs "au vent de lacunes" et les facteurs de corrélation f_a et f_b

VIII - Equation de NERNST-EINSTEIN en présence d'un gradient de potentiel chimique

IX - Conséquences de la relation $N_b r_v^a + N_a r_v^b = 1$

X - Expression des coefficients phénoménologiques en fonction des facteurs de corrélation

XI - Energies et enthalpies d'activation

- CHAPITRE III - DIAGRAMME DE PHASES Fe Pd ET EXAMEN MICROGRAPHIQUE DES ALLIAGES

I - Diagramme de phases Fe Pd

II - Examen micrographique des alliages

- CHAPITRE IV - METHODE DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

I - Diffusion chimique et effet KIRKENDALL

1 - Calcul des coefficients de diffusion chimique

2 - Calcul des coefficients de diffusion intrinsèques

II - Diffusion des traceurs dans les alliages

1 - Méthode descopeaux

2 - Méthode de GRUZIN

III - Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

- CHAPITRE V - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I - Métaux utilisés

II - Traitements thermiques

III - Préparation des couples de diffusion

IV - Dépôts radioactifs

V - Sectionnements

1 - Autodiffusion et diffusion des traceurs dans les alliages

2 - Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

VI - Comptages γ

1 - Comptage du fer 59

2 - Comptage du palladium 103

3 - Comptage du hafnium 181

VII - Mesure des densités

VIII - Microanalyse X

1 - Spectre d'émission X du fer et du palladium

2 - Calcul des facteurs correctifs

3 - Courbes concentration-distance

- CHAPITRE VI - RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - Diffusion chimique

1 - Examen micrographique des couples de diffusion

2 - Coefficients de diffusion chimique

3 - Energies d'activation relatives aux coefficients de diffusion chimique

II - Effet KIRKENDALL

1 - Coefficients de diffusion intrinsèques et déplacement des fils

2 - Energie d'activation relatives aux coefficients de diffusion intrinsèques

III - Diffusion des traceurs Fe^{59} et Pd^{100} dans Fe pur, Pd pur et dans les alliages Fe Pd

1 - Diffusion du fer 59

2 - Diffusion du palladium 103

3 - Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

- CHAPITRE VII - DISCUSSION DES RESULTATS

I - Facteur thermodynamique

II - Variation du coefficient de diffusion chimique, des coefficients d'autodiffusion et des énergies d'activation avec la concentration et la température de fusion

III - Calcul de la source d'entropie σ

IV - Calcul du coefficient de diffusion chimique à partir des mesures des coefficients d'autodiffusion

V - Calcul des facteurs de corrélation et des coefficients de diffusion intrinsèques à partir des mesures des coefficients d'autodiffusion

VI - Calcul des facteurs de corrélation et des coefficients d'autodiffusion à partir des coefficients de diffusion chimique et intrinsèques

VII - Définition et calcul des mobilités

VIII - Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

INTRODUCTION

La diffusion à l'état solide est un phénomène irréversible caractérisé par le fait que dans un volume donné du système étudié la variation d'entropie est due :

a) au flux d'entropie à travers la surface limitant le volume,
b) à la création d'entropie à l'intérieur du volume encore appelée "source d'entropie".

Dans un phénomène réversible la source d'entropie est nulle. MEIXNER / 1 / et PRIGOGINE / 2, 3, 4 / ont été les premiers à présenter une théorie phénoménologique cohérente de la thermodynamique des phénomènes irréversibles, aussi appelée thermodynamique des systèmes ouverts / 5 /. Ils y ont introduit les relations d'ONSAGER / 6, 7, 8 / et de CASIMIR / 9 / en explicitant l'expression de la source d'entropie. Celle-ci peut être calculée en employant la formule de GIBBS de la thermodynamique classique qui relie dans un système isotrope en fonction du temps, les variations d'entropie, de composition et d'énergie. Ceci suppose que le système étudié est continu et que l'on opère avec des variables de champ, c'est-à-dire des fonctions continues d'espace et de temps. On peut ainsi obtenir une expression simple de la source d'entropie en introduisant l'hypothèse supplémentaire que les flux sont des fonctions linéaires des forces thermodynamiques. Ceci n'est pas une restriction pour les phénomènes de transport que l'on peut décrire par des lois linéaires.

Dans les équations des flux apparaissent un certain nombre de coefficients phénoménologiques que l'on peut exprimer sous forme matricielle. Les relations d'ONSAGER rendent symétriques ces matrices, ce qui réduit le nombre de coefficients indépendants. D'autre part, le principe de CURIE /10/ basé sur l'invariance des équations phénoménologiques dans certaines transformations orthogonales (isotropie, symétrie) réduit encore le nombre de ces coefficients.

La diffusion à l'état solide peut être étudiée dans le cadre de cette théorie en y introduisant les défauts ponctuels (lacunes et insterstitiels). Ils y sont traités comme des constituants supplémentaires et permettent une explication satisfaisante de l'effet KIRKENDALL /11/.

Cependant l'individualisation des constituants du système sous la forme de particules atomiques permet aussi une approche atomistique pour l'étude des phénomènes de diffusion. Ceci a été fait par divers auteurs et la liaison entre les deux théories, théorique atomique et théorie phénoménologique, est possible quoique la théorie atomique nécessite des simplifications supplémentaires. Cependant elle nous renseigne davantage sur les mécanismes de diffusion.

Nous nous sommes limités à l'étude de la diffusion binaire isobare et isotherme, sans réaction chimique entre les constituants matériel du système.

Dans le premier chapitre nous reformulons la théorie phénoménologique en évitant certaines contradictions que soulevait l'introduction des défauts ponctuels pour la formulation de la source d'entropie.

Dans le deuxième chapitre nous traitons la théorie atomique et sa liaison avec la théorie phénoménologique. Nous y montrons que l'effet du

"vent de lacunes" peut toujours s'écrire en fonction des facteurs de corrélation ce qui rend très cohérente la théorie de la diffusion chimique.

Dans les chapitres suivants nous appliquons cette analyse aux expériences de diffusion faites dans le système fer-palladium. Dans le Chapitre III nous présentons le diagramme de phases fer-palladium et les micrographies des alliages utilisés. Les quatrième et cinquième chapitres traitent des méthodes de mesure des différents coefficients de diffusion et des techniques expérimentales employées dans cette étude. Dans les Chapitres VI et VII nous présentons et nous discutons nos résultats.

CHAPITRE I

THEORIE PHENOMENOLOGIQUE DE LA DIFFUSION

La théorie phénoménologique de la diffusion à l'état solide peut être traitée de deux façons différentes :

1) Sans tenir compte des défauts ponctuels mis en jeu dans le mécanisme de diffusion

C'est l'étude de la diffusion chimique sous sa forme classique telle qu'elle est décrite par DE GROOT et MAZUR / 12 /. On peut en déduire une expression calculable de la source d'entropie, ce qui donne une mesure de l'irréversibilité du phénomène. L'application des équations de FICK dans deux référentiels différents permet une première approche de l'effet KIRKENDALL.

2) En tenant compte des défauts ponctuels (lacunes)

On explique ainsi l'effet KIRKENDALL et on obtient une nouvelle expression de la source d'entropie.

Certaines hypothèses simplificatrices permettent de relier les deux modèles en montrant l'identité des deux expressions de la source d'entropie. Une première tentative a été faite par BAILLY / 13 /. Elle est basée

sur un formalisme mathématique tel que les concentrations des espèces doivent s'exprimer de façon différente dans les deux modèles. Ceci pose un problème au moment de l'application expérimentale.

L'introduction des lacunes dans la théorie phénoménologique soulève de sérieux problèmes. En effet, quoique la réalité physique des lacunes ne puisse être niée aujourd'hui, il est difficile de leur attribuer des concepts tels que quantité de mouvement, potentiel chimique, énergie, etc.. puisqu'elles n'ont pas de masse. On contourne cette difficulté par le biais de la mobilité attribuée au site occupé par la lacune. Ceci permet de définir pour ces sites une vitesse et même un potentiel chimique.

La diffusion chimique étant un phénomène irréversible que l'on peut facilement suivre et contrôler, certains auteurs / 14 , 15 / ont pensé que son analyse complète devait permettre une vérification des relations d'ONSAGER. Nous verrons que c'est en fait impossible.

I - THEORIE PHENOMENOLOGIQUE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE SANS TENIR COMPTE DES DEFAUTS PONCTUELS MIS EN JEU DANS LE MECANISME DE DIFFUSION

1°- Rappel des équations de FICK à volume molaire constant

Considérons un couple de diffusion constitué de deux métaux a et b ou de deux alliages différents a - b .

Nous introduisons les notations suivantes :

n_i : nombre d'atomes de l'espèce i par cm^3

N_i : fraction atomique de l'élément i

Nous avons :

$$N_i = \frac{n_i}{n} \qquad (1.1)$$

$$n = n_a + n_b = Cte \qquad (1.2)$$

$$N_a + N_b = 1 \qquad (1.3)$$

Le flux J_a (nombre de particules a traversant l'unité d'aire dans un plan perpendiculaire à la direction du flux pendant l'unité de temps) est proportionnel au gradient de concentration de a .

C'est la première équation de FICK :

$$J_a = - D_M \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.4)$$

où x est l'abscisse correspondant à la concentration n_a dans le repère du laboratoire et D_M le coefficient de diffusion chimique.

La première équation de FICK ne permet de calculer D_M que dans le cas d'un régime permanent. Généralement, le flux de matière a pour effet de faire varier le gradient de concentration. Il faut alors utiliser la seconde équation de FICK :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_M \frac{\partial n_a}{\partial x} \right) \qquad (1.5)$$

Cette équation se résoud en utilisant la transformée de BOLTZMANN :

$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}} \qquad (1.6)$$

La seconde équation de FICK devient :

$$-\frac{1}{2}\lambda\frac{dN_a}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(D_M\frac{dN_a}{d\lambda}\right) \qquad (1.7)$$

En intégrant par rapport à N_a fraction atomique de l'élément a , on obtient la formule de MATANO / 16 / :

$$D_M = -\frac{1}{2t}\frac{\int_{N_a^-}^{N_a} x\,dN_a}{\left(\frac{dN_a}{dx}\right)} \qquad (1.8)$$

où x est la distance mesurée par rapport au plan de MATANO, plan origine choisi de telle sorte que :

$$\int_{N_a^-}^{N_a^+} x\,dN_a = 0 \qquad (1.9)$$

et N_a^+ et N_a^- sont les concentrations limites $x = +\infty$ et $x = -\infty$.
C'est donc le plan traversé par des quantités égales de matière dans les deux sens, en supposant que les volumes atomiques des deux espèces sont identiques.

A chaque concentration pour calculer D_M il nous suffit donc de mesurer sur la courbe concentration-pénétration l'aire $\int_{N_a^-}^{N_a} x dN_a$ et la pente de la tangente à la courbe au point M correspondant à la concentration N_a .

2°- Les équations de FICK dans un système à volume molaire variable

Dans le cas le plus général où le volume molaire de l'alliage n'est pas constant, les équations de FICK sont modifiées.

Nous introduisons les notations suivantes :

$V_m = \frac{1}{n}$: volume molaire (1.10)

V_i = volume molaire partiel de l'élément i tel que

$$V_i = \left(\frac{\partial V_m}{\partial N_i}\right)_{N_j} \qquad (1.11)$$

Dans un système binaire nous avons les relations classiques suivantes :

$$N_a + N_b = 1 \tag{1.12}$$

$$n_a + n_b = n \tag{1.13}$$

$$n_a V_a + n_b V_b = 1 \tag{1.14}$$

$$n_a dV_a + n_b dV_b = 0 \tag{1.15}$$

$$V_a dn_a + V_b dn_b = 0 \tag{1.16}$$

$$N_a V_a + N_b V_b = V_m \tag{1.17}$$

$$\frac{\partial V_m}{\partial N_a} = V_a - V_b \tag{1.18}$$

Comme SAUER et FREISE / 17 / nous choisissons l'origine des coordonnées de façon que l'abscisse x_o de l'une des extrémités du couple non affectée par la diffusion soit fixe au cours du temps.

Nous nous plaçons dans le cas d'une diffusion unidirectionnelle, isotherme et isobare.

Soient ϕ_a et ϕ_b les flux de particules matérielles à travers les plans fixes du système de coordonnées défini ci-dessus.

$$\phi_a = n_a w_a \tag{1.19.1}$$

$$\phi_b = n_b w_b \tag{1.19.2}$$

où w_a et w_b sont les vitesses moyennes des particules a et b mesurées dans le référentiel fixe aux concentrations n_a et n_b .

En l'absence de réaction chimique, on peut écrire en accord avec FER / 18 / des équations de conservation du nombre d'atomes pour les éléments a et b :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - \frac{\partial \phi_i}{\partial x} = - \frac{\partial n_i w_i}{\partial x} \qquad (1.20)$$

Soit W_S , la vitesse barycentrique molaire telle que :

$$W_S = \frac{\phi_a + \phi_b}{n} = \frac{n_a w_a + n_b w_b}{n} \qquad (1.21)$$

Dans ce référentiel barycentrique, nous pouvons écrire les flux de diffusion J_a et J_b de la manière suivante :

$$J_a = \phi_a - n_a W_S = n_a (w_a - W_S) \qquad (1.22.1)$$

$$J_b = \phi_b - n_b W_S = n_b (w_b - W_S) \qquad 1.22.2)$$

avec :

$$J_a + J_b = 0 \qquad (1.23)$$

FER / 18 / souligne qu'on ne peut pas écrire pour ϕ_i une expression du genre

$$\phi_i = - D \frac{\partial n_i}{\partial x}$$

car ϕ_i n'est pas un flux de diffusion mais la somme d'un flux de diffusion J_i et d'un flux de convection $n_i W_S$.

Au contraire nous aurons pour J_a et J_b les expressions suivantes :

$$J_a = - D_a \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.24.1)$$

et

$$J_b = - D_b \frac{\partial n_b}{\partial x} \qquad (1.24.2)$$

d'où en tenant compte des équations (1.16) et (1.23)

$$D_a V_b = D_b V_a \tag{1.25}$$

On peut définir une quantité W_v appelée densité de flux volumique par l'expression :

$$W_v = \phi_a V_a + \phi_b V_b \tag{1.26}$$

A partir des équations (1.22) et (1.26) on trouve :

$$W_S = W_v - J_a V_a - J_b V_b \tag{1.27}$$

En portant cette nouvelle expression de W_S dans l'équation (1.22) et en tenant compte des équations (1.14) et (1.23), on obtient :

$$\phi_a = n_a W_v + n V_b J_a \tag{1.28.1}$$

$$\phi_b = n_b W_v + n V_a J_b \tag{1.28.2}$$

En introduisant les équations (1.24) dans (1.28), on a :

$$\phi_a = n_a W_v - n V_b D_a \frac{\partial n_a}{\partial x} \tag{1.29.1}$$

$$\phi_b = n_b W_v - n V_a D_b \frac{\partial n_b}{\partial x} \tag{1.29.2}$$

Le coefficient de diffusion chimique est défini par l'expression :

$$D = n V_b D_a = n V_a D_b \tag{1.30}$$

En appliquant la loi de conservation (1.20) on obtient :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial n_a}{\partial x} - n_a W_v\right) \qquad (1.31.1)$$

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial n_b}{\partial x} - n_b W_v\right) \qquad (1.31.2)$$

Ces deux équations seront appelées équations de FICK généralisées par SAUER et FREISE / 17 /. Ces auteurs les ont obtenues en opérant sur les densités partielles. En multipliant les équations (1.31.1) et (1.31.2) respectivement par V_a et V_b et en sommant, on obtient :

$$\frac{\partial W_v}{\partial x} = - \frac{D}{n_b V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \frac{\partial V_a}{\partial x} \qquad (1.32)$$

Pour obtenir cette formule on utilise l'équation (1.16) dérivée :

$$\frac{\partial^2 n_b}{\partial x^2} = - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{V_a}{V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x}\right) \qquad (1.33)$$

et l'équation (1.15) sous la forme :

$$\frac{\partial V_b}{\partial x} = - \frac{n_a}{n_b} \frac{\partial V_a}{\partial x} \qquad (1.34)$$

L'intégration de l'équation (1.32) conduit à :

$$W_v = - \int_{x_o}^{x} \frac{D}{n_b V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \frac{\partial V_a}{\partial x} \, dx \qquad (1.35)$$

Une expression de W_S s'obtient de façon analogue à partir de l'équation (1.20) :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \frac{\partial \phi_a}{\partial x} = - \frac{\partial (J_a + n_a W_S)}{\partial x} \qquad (1.36.1)$$

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = - \frac{\partial \phi_b}{\partial x} = - \frac{\partial (J_b + n_b W_S)}{\partial x} \qquad (1.36.2)$$

En tenant compte des équations (1.28), (1.16) et (1.14) il vient :

$$\frac{\partial W_S}{\partial x} = (V_b - V_a) \frac{\partial J_a}{\partial x} = (V_a - V_b) \frac{\partial}{\partial x} \left(D_a \frac{\partial n_a}{\partial x} \right) \qquad (1.37)$$

et

$$W_S = \int_{x_o}^{x} (V_a - V_b) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \right) dx \qquad (1.38)$$

En éliminant W_v entre les équations (1.31) et en suivant le développement de SAUER et FREISE, il vient :

$$D = \frac{V_m}{2t} \frac{\partial x}{\partial y} \left[(1 - y) \int_{-\infty}^{x} \frac{y}{V_m} dx + y \int_{x}^{\infty} \frac{1 - y}{V_m} dx \right] \qquad (1.39)$$

où

$$y = \frac{N_a - N_a^-}{N_a^+ - N_a^-} \qquad (1.40)$$

avec

Na^+ : concentration pour $x = +\infty$ et N_a^- : concentration pour $x = -\infty$.

Une remarque s'impose. Pour que l'équation (1.39) ait un sens il faut que y soit une fonction croissante de x . Sinon pour $x = -\infty$, on a

$$\frac{\partial y}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad y = 1 .$$

D'où

$$D \frac{2t}{V_m} \frac{\partial y}{\partial x} = 0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1 - y}{V_m} dx \qquad (1.41)$$

Or cette dernière intégrale n'a aucune raison d'être nulle car c'est l'aire entre la courbe $\left(\frac{1 - y}{V_m} \right)$ et l'axe des x .

D'autre part, PRAGER / 19 /, BALLUFI / 20 / et CRANK / 21 / proposent l'expression suivante pour la loi de FICK généralisée appelée par eux équation d'accumulation :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left[D \frac{\partial n_i}{\partial x} - n_i \int_{-\infty}^{x} \frac{D}{V_b n_a} \frac{\partial V_b}{\partial n_a} \left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)^2 dx \right] \qquad (1.42)$$

Il en résulte pour D une forme particulièrement complexe :

$$D = -\frac{1}{2t}\left(\frac{\partial x}{\partial n_a}\right)\left[(1 - n_a (V_a - V_b)) \int_{n_a(-\infty)}^{n_a(x)} x \, d n_a + \right.$$

$$\left. + V_b n_a \int_{n_a(-\infty)}^{n_a(x)} \frac{V_a - V_b}{V_b} x \, d n_a \right] \qquad (1.43)$$

VAN LOO / 22 / a montré l'équivalence des expressions (1.39) et (1.43). Mais nous allons le faire d'une façon plus simple. Si dans les équations (1.31) nous portons l'expression (1.35) de W_v, on obtient :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial n_a}{\partial x} + n_a \int_{x_o}^{x} \frac{D}{n_b V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \frac{\partial V_a}{\partial x} dx \right)$$

En tenant compte de l'équation (1.15) et de l'identité :

$$\frac{\partial n_a}{\partial x} \frac{\partial V_b}{\partial x} = \frac{\partial V_b}{\partial n_a} \left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)^2$$

on retrouve immédiatement l'expression (1.42) et par conséquent l'équation (1.43). On peut objecter que la borne inférieure d'intégration est différente dans les deux cas, x_o en ce qui nous concerne, $-\infty$ pour les auteurs cités.

Mais ceci ne pose pas de problème car x_o est, comme nous l'avons déjà dit, l'extrémité du couple de diffusion non affectée par la diffusion. Donc toute intégrale de $-\infty$ à x_o est nulle puisque l'intégrant est identiquement nul dans ce domaine ainsi que $\frac{\partial n_a}{\partial t}$ et $\frac{\partial n_a}{\partial x}$.

L'expression (1.39) permet le calcul du coefficient de diffusion chimique D . Pour cela un programme FORTRAN, dit MATANO W, a été mis au point. Il dérive du programme utilisé pour l'analyse classique des courbes concentration-pénétration par la méthode de MATANO .

Un dernier éclaircissement est nécessaire quand au coefficient de diffusion chimique. STARK / 23 / et WAGNER / 24 / suggèrent que le coefficient de diffusion chimique peut s'exprimer sous la forme :

$$D = \frac{V_m (N_b J_a - N_a J_b)}{\partial N_b / \partial x} = \frac{N_a N_b (v'_a - v'_b)}{\partial N_b / \partial x} \qquad (1.44)$$

où v'_i est la vitesse moyenne de l'espèce i par rapport à un référentiel quelconque.

La comparaison des expressions (1.39) et (1.44) peut prêter à confusion sur le sens réel du coefficient de diffusion chimique D . En fait nous montrons dans l'Annexe I que ces deux expressions de D sont strictement équivalentes.

3°- Expression de la source d'entropie σ_M

En diffusion chimique isotherme et isobare, et dans un système binaire a b, les flux J_i peuvent s'exprimer en fonction des forces X_i au moyen des relations linéaires / 10 / :

$$J_a = L_{aa} X_a + L_{ab} X_b \qquad (1.45.1)$$

$$J_b = L_{ba} X_a + L_{bb} X_b \qquad (1.45.2)$$

où $$X_a = -\frac{\partial \mu_a}{\partial x} \quad \text{et} \quad X_b = -\frac{\partial \mu_b}{\partial x} \qquad (1.46)$$

Les coefficients L_{ij} sont appelés coefficients phénoménologiques et μ_i désigne le potentiel chimique de l'espèce i .

Entre les coefficients L_{ij} on a les relations suivantes / 10 / :

$$L_{aa} + L_{ab} = 0 \qquad L_{ba} + L_{bb} = 0 \qquad (1.47.1)$$

$$L_{aa} + L_{ba} = 0 \qquad L_{ab} + L_{bb} = 0 \qquad (1.47.2)$$

On en déduit que :

$$J_a = -J_b = L_{aa} (X_a - X_b) = -L_{ab} (X_a - X_b) \qquad (1.48)$$

La source d'entropie qui caractérise l'irréversibilité du phénomène s'écrit :

$$\sigma_M = \frac{1}{T} (J_a X_a + J_b X_b) \qquad (1.49)$$

où T est la température absolue.

En portant dans l'équation (1.49) les expressions (1.24) des flux J_a et J_b , on trouve :

$$\sigma_M T = D_a \frac{\partial n_a}{\partial x} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + D_b \frac{\partial n_b}{\partial x} \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \qquad (1.50$$

TRIMBLE / 25 / a montré que :

$$(d\, n_a)_{T,P} = V_b\, n^2\, dN_a \qquad (1.51)$$

$$(d\, n_b)_{T,P} = V_a\, n^2\, dN_b \qquad (1.52)$$

En combinant les équations (1.50), (1.51) et (1.52) on obtient :

$$\sigma_M \cdot T = \left[D_a V_b \frac{\partial N_a}{\partial x} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + D_b V_a \frac{\partial N_b}{\partial x} \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right] n^2 \qquad (1.53)$$

et avec l'équation (1.30) :

$$\sigma_M \cdot T = D\, n \left(\frac{\partial N_a}{\partial x} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + \frac{\partial N_b}{\partial x} \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right) \qquad (1.54)$$

En tenant compte de l'équation de GIBBS DUHEM

$$n_a\, d\mu_a + n_b\, d\mu_b = 0$$

et de la relation

$$\frac{\partial N_a}{\partial x} = - \frac{\partial N_b}{\partial x}$$

l'expression (1.54) de $\sigma_M \cdot T$ devient

$$\sigma_M\, T = \frac{Dn}{N_b} \frac{\partial N_a}{\partial x} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} \qquad (1.55)$$

Le potentiel chimique μ_i est égal à :

$$\mu_i = \mu_i^o + kT \log \gamma_i N_i$$

où γ_i est le coefficient d'activité, d'où :

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = \frac{kT}{N_i} \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial \log N_i}\right) \frac{\partial N_i}{\partial x} \qquad (1.56)$$

En combinant les équations (1.55) et (1.56), il vient :

$$\sigma_M = \frac{k}{N_b N_a} n D \alpha \left(\frac{\partial N_a}{\partial x}\right)^2 \qquad (1.57)$$

où α appelé facteur thermodynamique est égal à :

$$\alpha = 1 + \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial \log N_a} = 1 + \frac{\partial \log \gamma_b}{\partial \log N_b} \qquad (1.58)$$

On peut remarquer que l'expression (1.57) de σ permet le calcul numérique de la source d'entropie donc une mesure de l'irréversibilité du phénomène de diffusion.

4°- Expression de la première équation de DARKEN / 26 /

PRAGER / 19 /, BALLUFFI / 20 / et CRANK / 21 / trouvent que la première équation de DARKEN dans un système à volume molaire variable s'écrit :

$$D = d_a V_b n_b + d_b V_a n_a \qquad (1.59)$$

où d_a et d_b sont les coefficients de diffusion intrinsèques.

On peut montrer que l'on obtient cette équation à partir de la formulation de SAUER et FREISE.

En effet, définissons ce que nous appellerons les flux intrinsèques j_a et j_b au moyen des expressions :

$$j_a = - d_a \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.60.1)$$

$$j_b = - d_b \frac{\partial n_b}{\partial x} \qquad (1.60.2)$$

Ces flux sont définis par rapport à des plans repérés au moyen de marqueurs inertes qui se déplacent à la vitesse w par rapport à x_o. Leur vitesse v par rapport au référentiel W_S est donc :

$$v = w - W_S \tag{1.61}$$

Le plan à travers lequel passe le même nombre d'atomes dans les deux sens au cours de la diffusion, c'est-à-dire le plan de MATANO, se déplace à la vitesse W_S du fait de la variation du volume molaire.

Nous pouvons écrire :

$$J_a = j_a + n_a v = - d_a \frac{\partial n_a}{\partial x} + n_a v \tag{1.62.1}$$

$$J_b = j_b + n_b v = - d_b \frac{\partial n_b}{\partial x} + n_b v \tag{1.62.2}$$

où v est la vitesse du réseau due à l'effet KIRKENDALL seul. C'est donc la vitesse des marqueurs dans le référentiel W_S où $J_a + J_b = 0$ (équation 1.23).

En sommant les équations (1.62) tout en tenant compte des équations (1.23) et (1.13) on obtient :

$$j_a + j_b = - n v \tag{1.63}$$

Soit avec l'équation (1.16) :

$$v = - \frac{j_a + j_b}{n} = \frac{d_a V_b - d_b V_a}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \tag{1.64}$$

En utilisant les équations (1.24) et (1.30), (1.31) devient :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} (n V_b J_a + n_a W_v) \tag{1.65}$$

d'où en introduisant l'expression (1.62) de J_a :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} [n \ V_b (j_a + n_a v) + n_a W_v] \qquad (1.66)$$

et en portant dans cette équation l'expression (1.64) de v et (1.60) de j_a :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [(n V_b d_a - d_a V_b n_a + d_b V_a n_a) \frac{\partial n_a}{\partial x} - n_a W_v] \qquad (1.67)$$

Soit :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [(d_b V_a n_a + d_a V_b n_b) \frac{\partial n_a}{\partial x} - n_a W_v] \qquad (1.68)$$

Si on compare les équations (1.68) et (1.31) on obtient pour le coefficient de diffusion chimique l'expression suivante :

$$D = d_b V_a n_a + d_a V_b n_b$$

qui est bien identique à celle proposée par PRAGER / 19 /, BALLUFI / 20 /, et CRANK / 21 / (équation 1.59).

5°- Expression de la seconde équation de DARKEN

La seconde équation de DARKEN a déjà été obtenue dans le référentiel W_S . C'est l'expression de v dans l'équation (1.64) qui peut encore s'écrire avec l'équation (1.10)

$$v = (d_a V_b - d_b V_a) \frac{V_m}{V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.69)$$

Par rapport au référentiel fixe x_o la vitesse w de déplacement des marqueurs s'écrit en tenant compte des équations (1.61) et (1.69) :

$$w = v + W_S = \frac{V_m}{V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} (d_a V_b - d_b V_a) + W_S \qquad (1.70)$$

et en substituant W_S par sa valeur dans l'équation (1.38) :

$$w = \frac{V_m}{V_b} (d_a V_b - d_b V_a) \frac{\partial n_a}{\partial x} + \int_{x_o}^{x} (V_a - V_b) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x}\right) dx \qquad (1.71)$$

On aurait pu obtenir directement l'équation (1.71) en exprimant les flux ϕ_i par les équations :

$$\phi_a = j_a + n_a w = - d_a \frac{\partial n_a}{\partial x} + n_a w \qquad (1.72.1)$$

$$\phi_b = j_b + n_b w = - d_b \frac{\partial n_b}{\partial x} + n_b w \qquad (1.72.2)$$

En tenant compte des équations (1.22) et (1.23) et en sommant (1.72) et (1.73) on retrouve bien l'équation (1.70) et, par conséquent, (1.71).

Si on intègre par parties l'équation (1.71) on obtient :

$$w = \frac{V_m}{V_b} (d_a V_b - d_b V_a) \frac{\partial n_a}{\partial x} + \left[(V_a - V_b) \frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \right]_{x_o}^{x}$$

$$- \int_{x_o}^{x} \frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \frac{\partial (V_a - V_b)}{\partial x} dx \qquad (1.73)$$

En appliquant la propriété des proportions :

$$\frac{a}{a'} = \frac{b}{b'} = \frac{a + b}{a' + b'} \qquad (1.74)$$

on peut écire à partir de l'équation (1.15) :

$$\frac{1}{n_a} \frac{\partial V_b}{\partial x} = - \frac{1}{n_b} \frac{\partial V_a}{\partial x} = \frac{1}{n} \frac{\partial (V_b - V_a)}{\partial x} \qquad (1.75)$$

D'autre part, on sait que :

$$\left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)_{x = x_o} = 0$$

l'équation (1.73) devient donc :

$$w = V_a (d_a - d_b) \frac{\partial n_a}{\partial x} + \int_{x_o}^{x} \frac{D}{n_a V_b} \frac{\partial V_b}{\partial x} \frac{\partial n_a}{\partial x} dx \qquad (1.76)$$

En tenant compte de nouveau de l'égalité :

$$\frac{\partial V_b}{\partial x} \frac{\partial n_a}{\partial x} = \frac{\partial V_b}{\partial n_a} \left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)^2 \qquad (1.77)$$

on obtient pour w (équation 1.76) :

$$w = V_a (d_a - d_b) \frac{\partial n_a}{\partial x} + \int_{x_o}^{x} \frac{D}{n_a V_b} \left(\frac{\partial V_b}{\partial n_a}\right) \left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)^2 dx \qquad (1.78)$$

Cette expression de w est exactement la même que celle obtenue par BALLUFFI / 20 /.

L'expression (1.35) de W_v peut s'écrire avec l'équation (1.15) :

$$W_v = + \int_{x_o}^{x} \frac{D}{n_a V_b} \frac{\partial V_b}{\partial x} \frac{\partial n_a}{\partial x} dx \qquad (1.79)$$

L'équation (1.78) s'écrit donc :

$$w = V_a (d_a - d_b) \frac{\partial n_a}{\partial x} + W_v \qquad (1.80)$$

En posant :

$$v' = V_a (d_a - d_b) \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.81)$$

l'équation (1.80) devient :

$$w = v' + W_v \tag{1.82}$$

w est la somme de la vitesse barycentrique volumique W_v et de la vitsse v' des marqueurs par rapport à ce référentiel.

Il est facile maintenant de trouver l'expression qui relie W_v à W_S.

En sommant les équations (1.69) et (1.81), on a :

$$W_v - W_S = v - v' \tag{1.83}$$

Et à partir des équations (1.73), (180) :

$$W_v - W_S = - (V_a - V_b) \frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \tag{1.84}$$

L'expression (1.84) peut s'obtenir plus directement en intégrant par partie l'expression (1.38) et en tenant compte des équations (1.79) et (1.75).

6°- Relation entre les flux intrinsèques dans les référentiels W_S et W_v

Nous avons vu que la première équation de DARKEN s'écrivait sous la forme :

$$D = d_a n_b V_b + d_b n_a V_a \tag{1.59}$$

Avec :
$$n_b = \frac{N_b}{V_m} \quad \text{et} \quad n_a = \frac{N_a}{V_m}$$

il vient :
$$D = N_b \frac{V_b}{V_m} d_a + N_a \frac{V_a}{V_m} d_b \tag{1.85}$$

Si on fait :

$$\frac{V_b}{V_m} = \frac{V_m - N_a V_a + N_a V_b}{V_m} \qquad (1.86.1)$$

$$\frac{V_a}{V_m} = \frac{V_m - N_b V_b + N_b V_a}{V_m} \qquad (1.86.2)$$

on aura :

$$D = N_b d_a \left[\frac{V_m - N_a V_a + N_a V_b}{V_m} \right] + N_a d_b \left[\frac{V_m + N_b V_a - N_b V_b}{V_m} \right] \qquad (1.87)$$

Soit :

$$D = N_b d_a \left[1 - \frac{N_a}{V_m} (V_a - V_b) \right] + N_a d_b \left[1 + \frac{N_b}{V_m} (V_a - V_b) \right]$$

$$= N_b d_a + N_a d_b - \frac{N_a N_b}{V_m} (V_a - V_b) (d_a - d_b) \qquad (1.88)$$

En utilisant l'équation (1.17) :

$$D = N_b d_a + N_a d_b - \frac{N_a N_b}{V_m} (d_a - d_b) \frac{\partial V_m}{\partial N_a} \qquad (1.89)$$

ou encore :

$$D = N_b d_a + N_a d_b + N_a N_b (d_a - d_b) \frac{\partial \log n}{\partial N_a} \qquad (1.90)$$

On voit que la définition des coefficients de diffusion intrinsèques au moyen des expressions (1.60) et (1.61) ne nous permet pas d'écrire une expression aussi simple que celle proposée par DARKEN / 26 /.

Les équations (1.29), (1.30) et (1.31) nous permettent de définir les flux J_i^v dans le référentiel W_v :

$$J_i^v = - D \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (1.91)$$

En tenant compte de l'équation (1.51), l'expression (1.24) de J_a, flux dans le référentiel barycentrique W_S devient :

$$J_a = - D_a V_b n^2 \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (1.92)$$

et avec l'équation (1.30) :

$$J_a = - D n \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (1.93)$$

De la même manière on obtient pour l'expression (1.91) de J_i^v :

$$J_a^v = - D V_b n^2 \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (1.94)$$

et avec l'équation (1.93), on a :

$$J_a^v = V_b n J_a \qquad (1.95)$$

expression qui relie le flux J_a exprimé dans le référentiel barycentrique W_S au flux J_a^v exprimé dans le référentiel volumique W_v.

7°- Reformulation de la première équation de DARKEN

La relation (1.95) est extrêmement importante car elle va nous permettre d'obtenir l'équation de DARKEN sous sa forme classique. Portons dans l'équation (1.95) l'expression (1.62) de J_a, on obtient :

$$J_a^v = - V_b n d_a \frac{\partial n_a}{\partial x} + V_b n n_a v \qquad (1.96)$$

Si nous posons :

$$d'_a = V_b n d_a \qquad (1.97.1)$$

et

$$d'_b = V_a n d_b \qquad (1.97.2)$$

L'équation (1.96) s'écrit pour l'élément a :

$$J_a^v = - d'_a \frac{\partial n_a}{\partial x} + V_b \, n \, n_a \, v \qquad (1.98.1)$$

et pour l'élément b :

$$J_b^v = - d'_b \frac{\partial n_b}{\partial x} + V_a \, n \, n_b \, v \qquad (1.98.2)$$

En portant dans ces équations l'expression (1.91) de J_a^v on obtient :

$$n_a \, n \, V_b \, v = - D \frac{\partial n_a}{\partial x} + d'_a \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.99.1)$$

et

$$n_b \, n \, V_a \, v = - D \frac{\partial n_b}{\partial x} + d'_b \frac{\partial n_b}{\partial x} \qquad (1.99.2)$$

En divisant membre à membre ces deux équations et en utilisant la relation (1.16) on a :

$$\frac{n_a \, V_b}{n_b \, V_a} = \frac{- D \, V_b + d'_a \, V_b}{D \, V_a - d'_b \, V_a} \qquad (1.100)$$

d'où :

$$n_a \, D - n_a \, d'_b = - n_b \, D + n_b \, d'_a \qquad (1.101)$$

Soit en divisant par n :

$$D = d'_a \, N_b + d'_b \, N_a \qquad (1.102)$$

Cette expression est de la même forme que celle proposée par DARKEN.

8°- Reformulation de la deuxième équation de DARKEN

Nous allons exprimer les flux j_i (équations 1.60) en fonction des coefficients d'_i (équations 1.97). On trouve :

$$j_a = - \frac{d'_a}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.103.1)$$

$$j_b = - \frac{d'_b}{n V_a} \frac{\partial n_b}{\partial x} \qquad (1.103.2)$$

et en introduisant les équations (1.51) et (1.52) :

$$j_a = - d'_a n \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (1.104.1)$$

$$j_b = - d'_b n \frac{\partial N_b}{\partial x} \qquad (1.104.2)$$

Nous avons d'autre part en sommant les relations (1.72) :

$$j_a + j_b = \phi_a + \phi_b - (n_a + n_b) \, w \qquad (1.105)$$

soit avec l'équation (1.21) :

$$j_a + j_b = n (W_S - w) \qquad (1.106)$$

et avec les équations (1.104) :

$$(- d'_a + d'_b) n \frac{\partial N_a}{\partial x} = n (W_S - w)$$

Comme

$$v = w - W_S \qquad (1.61)$$

on trouve finalement :

$$v = (d'_a - d'_b) \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (1.107)$$

expression de v sous une forme identique à celle de la deuxième équation de DARKEN.

9° - Relation de DEHLINGER /27/

Soit v_i la vitesse de l'atome i par rapport au réseau. Cette vitesse est due à la force F_i exercée sur chacune des espèces égale en valeur absolue au gradient de potentiel chimique μ_i, soit :

$$j_i = n_i v_i = - n_i m_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad (1.\ 108)$$

m_i est la mobilité de i. En tenant compte de la relation de Nernst - Einstein :

$$D_{A^*} = m_{A^*}\ kT \ , \quad D_{B^*} = m_{B^*}\ kT$$

en supposant que $m_{A^*} = m_a$ et que $m_{B^*} = m_b$ et en tenant compte de l'équation (1. 56), (1. 108) devient :

$$j_a = - n_a \frac{D_{A^*}}{kT} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} = - nD_{A^*}\ \alpha \frac{\partial \mu_a}{\partial x} \qquad (1.\ 109.1)$$

$$j_b = - n_b \frac{D_{B^*}}{kT} \frac{\partial \mu_a}{\partial x} = - nD_{B^*}\ \alpha \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \qquad (1.109.2)$$

En comparant avec les équations (1.104) on retrouve les équations de DEHLINGER :

$$d'_a = D_{A^*}\ \alpha \ , \quad d'_b = D_{B^*}\ \alpha$$

10° - Détermination des coefficients de diffusion intrinsèques

Les coefficients de diffusion chimique corrigés de la variation de volume atomique sont calculés avec l'équation (1.39) programmée au FORTRAN (cf. paragraphe 1. 2). Puis on restitue la courbe concentration-pénétration correspondant aux D ainsi obtenus (programme MATANO-1 / 28 /).

En analysant cette courbe par la méthode classique de MATANO on réobtient les coefficients de diffusion chimique précédemment calculés. Dans cette courbe, donc, le référentiel W_S doit être considéré comme immobile en fonction du temps, il coïncide avec le référentiel de MATANO. L'application des équations de DARKEN à cette courbe sous la forme :

$$D = N_a d'_b + N_b d'_a \quad (1.102) \qquad v = (d'_a - d'_b) \frac{\partial N_a}{\partial x} \quad (1.107)$$

nous donne les coefficients d'_i définis auparavant car v est la vitesse de déplacement des marqueurs par rapport au référentiel W_S (ici MATANO). Donc nous aurons bien :

$$D = (N_a D_{B*} + N_b D_{A*}) \frac{\partial \log a_a}{\partial \log N_a} \quad (1.110)$$

avec
$$d'_a = D_{A*} \frac{\partial \log a_a}{\partial \log N_a} \quad (1.111.1)$$

et
$$d'_b = D_{B*} \frac{\partial \log a_b}{\partial \log N_b} \quad (1.111.2)$$

ou $a_i = N_i \alpha_i$

11°- Relation directe entre la vitesse v de déplacement des marqueurs par rapport au référentiel W_S et le coefficient de diffusion chimique

J.F. CORNET / 29 / a montré que dans les conditions d'application des équations de DARKEN le plan de KIRKENDALL est à concentration constante n_{a_K} et qu'il se déplace donc en racine carrée du temps par rapport au plan de MATANO. On peut donc écrire :

$$\left(\frac{d n_{aK}}{dt}\right)_K = \left(\frac{\partial n_{aK}}{\partial t}\right)_M + \frac{\partial n_{aK}}{\partial x} \cdot v_K = 0$$

$$\frac{\partial n_{aK}}{\partial t} = \frac{\partial D_K \frac{\partial n_{aK}}{\partial x}}{\partial x} = - v_K \frac{\partial n_{aK}}{dx}$$

$$D_k \frac{\partial^2 n_{aK}}{\partial x^2} + \frac{\partial D_K}{\partial x} \frac{\partial n_{aK}}{\partial x} = - v_K \frac{\partial n_{aK}}{\partial x}$$

$$v_K = - \frac{\partial D_K}{\partial x} - D_K \frac{\partial^2 n_{aK}}{\partial x^2} \Big/ \frac{\partial n_{aK}}{\partial x} \quad (1.112)$$

L'indice K indique que les valeurs sont prises au plan de KIRKENDALL.

L'expression (1.112) peut être obtenue d'une autre façon. Si on analyse la courbe concentration-pénétration obtenue au moyen du programme FORTRAN dit Matano-1 par la méthode de MATANO, le coefficient D prend la forme (1.8) dans le cas d'un couple a pur /b pur .

$$D = -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^{n_a} x \, d n_a}{\frac{\partial n_a}{\partial x}} \qquad (1.8)$$

d'où

$$\frac{\partial D}{\partial x} = -\frac{1}{2t} \left[\frac{1}{\frac{\partial n_a}{\partial x}} \cdot \frac{\partial \int_0^{n_a} x \, d n_a}{\partial x} - \frac{\frac{\partial^2 n_a}{-\partial x^2} \int_0^{n_a} x \, d n_a}{\left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)^2} \right] \qquad (1.113)$$

Sachant que :

$$\frac{\partial \int_0^{n_a} x \, d n_a}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[[x n_a]_o^{n_a} - \int_0^x n_a \, dx \right]$$

l'équation (1.113) s'écrit :

$$\frac{\partial D}{\partial x} = -\frac{1}{2t} \left[x + 2 D t \frac{\partial^2 n_a}{\partial x^2} / \left(\frac{\partial n_a}{\partial x}\right)^2 \right] \qquad (1.114)$$

Soit pour v :

$$v = \frac{x}{2t} = -\frac{\partial D}{\partial x} - D \frac{\partial^2 n_a / \partial x^2}{(\partial n_a / \partial x)^2} \qquad (1.115)$$

Les deux expressions (1.112) et (1.115) de v sont bien identiques.

La formule (1.115) est absolument générale. Elle exprime la vitesse de déplacement des plans à concentration constante. Elle est donc valable au plan de KIRKENDALL pour lequel $n_a = n_K = Cte$.

II - THEORIE PHENOMENOLOGIQUE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE EN TENANT COMPTE DES LACUNES / 30 /

ADDA et coll. / 31 / ont introduit les lacunes dans la thermodynamique des phénomènes irréversibles. L'hypothèse de départ de ces auteurs est que : "Le nombre de sites n par unité de volume est constant et que toutes les particules, y compris les lacunes, ont le même volume atomique". Nous avons montré au paragraphe I de ce chapitre comment on transformait les courbes concentration-distance obtenues dans un système à volume molaire variable pour pouvoir utiliser les mêmes équations que celles établies dans les systèmes à volume molaire constant. Nous supposerons donc par la suite comme ADDA et PHILIBERT / 14 / que le nombre de sites par unité de volume demeure constant.

Nous présentons ici une théorie dont le développement est basé sur celui de ADDA et PHILIBERT mais dont la formulation nous paraît plus rigoureuse.

1°- Vitesse atomique moyenne et flux de diffusion

Puisque nous avons :

$$V_m = \frac{1}{n} = Cte$$

on peut écrire pour les espèces massiques, la loi de conservation :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}_i \qquad (1.116)$$

où J_i est le flux de particules dans le référentiel barycentrique W_S.

Pour les lacunes il faut faire apparaître un terme supplémentaire σ_l dû à la création ou à l'annihilation "interne" des lacunes sur les dislocations par exemple ;

$$\frac{\partial n_l}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}_l + \sigma_l \qquad (1.117)$$

où n_l est le nombre de lacunes par cm^3 , σ_l la source de lacunes et $\vec{J}_l$ le flux de lacunes par rapport au référentiel barycentrique W_S.

On peut ainsi définir un référentiel se déplaçant à la vitesse $\vec{v}$ dans lequel les flux des particules $\vec{j}_i$ sont exactement compensés par un flux de lacunes $\vec{j}_l$.

Soit : $$\vec{j}_a + \vec{j}_b + \vec{j}_l = 0 \qquad (1.118)$$

Avec les équations (1.62) et (1.63) on peut écrire :

$$\vec{J}_a = \vec{j}_a + n_a \vec{v} \qquad (1.62.1)$$

$$\vec{J}_b = \vec{j}_b + n_b \vec{v} \qquad (1.62.2)$$

$$\vec{J}_l = \vec{j}_l + n_l \vec{v} \qquad (1.119)$$

d'où : $$\vec{v} = \frac{\vec{J}_a + \vec{J}_b + \vec{J}_l}{n} \qquad (1.120)$$

On voit que cette expression de $\vec{v}$ a la forme d'une vitesse barycentrique moyennée à l'aide des vitesses de tous les constituants.

Pour montrer que $\vec{v}$ est bien une vitesse barycentrique nous allons voir qu'en appliquant l'équation de GIBBS dans le référentiel KIRKENDALL se déplaçant à la vitesse $\vec{v}$ on obtient pour la source d'entropie une expression identique à celle calculée dans le paragraphe I.3.

2°- Relation entre le flux J_1 et la source de lacunes σ_1

Dans le référentiel barycentrique la somme des flux $\vec{J}_a$ et $\vec{J}_b$ est nulle (équation 1.23)

$$\vec{J}_a + \vec{J}_b = 0 \qquad (1.23)$$

On a donc d'après l'équation (1.119) :

$$\vec{J}_1 = n\vec{v} \qquad (1.121)$$

et avec l'équation (1.116) :

$$\vec{j}_1 = \vec{J}_1 - n_1\vec{v} = (n - n_1)\vec{v} \simeq n\vec{v} \qquad (1.122)$$

En effet le nombre des lacunes étant très faible par rapport au nombre des atomes, on pourra toujours négliger n_1 devant n .

D'autre part, $\frac{\partial n_1}{\partial t}$ (équation 1.117) peut se décomposer en deux différentielles. La première $\frac{\partial n_{1_1}}{\partial t}$ est liée au flux J_1 , la deuxième $\frac{\partial n_{1_2}}{\partial t}$ est liée au caractère non conservatif des lacunes :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial n_{1_1}}{\partial t} + \frac{\partial n_{1_2}}{\partial t} \qquad (1.123)$$

avec
$$\frac{\partial n_{1_1}}{\partial t} = - \operatorname{div} \vec{J}_1 \qquad (1.124)$$

et
$$\frac{\partial n_{1_2}}{\partial t} = \sigma_1 \qquad (1.125)$$

Si on suppose que la densité des pièges n'est pas affectée par la création ou l'annihilation des lacunes, on peut écrire une réaction quasi-chimique du type :

$$\text{lacune} + \text{piège} \underset{}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} \text{piège} \qquad (1.126)$$

Cette réaction pourrait être d'un ordre quelconque, cela ne modifierait pas la suite du développement. Mais la théorie de la diffusion sous gradient thermique implique que cette réaction soit du premier ordre. La constante K_1 est alors l'inverse du temps de vie moyen τ des lacunes et on peut écrire la relation bien connue :

$$\frac{\partial n_{1_2}}{\partial t} = \frac{n_{1_e} - n_1}{\tau} = \sigma_1 \qquad (1.127)$$

où n_{1_e} est la concentration d'équilibre des lacunes correspondant aux concentrations n_a et n_b.

$\frac{\partial n_1}{\partial t}$ peut aussi s'exprimer sous la forme :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial (n - n_a - n_b)}{\partial t} = \frac{\partial n}{\partial t} + \text{div}\,(\vec{J}_a + \vec{J}_b) \qquad (1.128)$$

comme n est constant et que

$$\vec{J}_a + \vec{J}_b = 0 \qquad (1.23)$$

on a :

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = 0$$

d'où avec les équations (1.117) et (1.119)

$$\text{div}\ \vec{J}_1 = \text{div}\ n\vec{v} = \sigma_1 \qquad (1.129)$$

Cette équation résulte du fait que l'on opère à nombre de sites constant. Pour une abscisse fixe la concentration en lacunes est donc constante alors que n_a et n_b varient. Comme la valeur de n_{1_e} est imposée par

les concentrations n_a et n_b on en déduit que la source de lacunes σ_l réagit au flux $\vec{J}_l$ pour que la sursaturation en lacunes compense exactement la variation de n_{l_e} due à l'évolution locale de n_a et n_b en fonction du temps.

3°- Expression de la source d'entropie

ADDA et PHILIBERT / 14 / montrent à partir de la formule de GIBBS que la variation d'entropie d'un système par unité de temps et par particule peut s'écrire :

$$\frac{Tds}{dt} = \frac{du}{dt} + p \frac{dV_m}{dt} - \sum_i \mu_i \frac{dN_i}{dt} - \mu_l \frac{dN_l}{dt} \qquad (1.130)$$

où S est l'entropie par particule, T la température, p la pression, et u l'énergie interne par particule.

Un bilan entropique montre que :

$$n \frac{ds}{dt} = - \operatorname{div} \vec{j}_s + \sigma_K - s \sigma_l \qquad (1.131)$$

où $\vec{j}_s$ est le flux d'entropie réversible et σ_K la source d'entropie.

On montre aussi que le bilan d'énergie conduit à la relation :

$$n \left[\frac{du}{dt} + p \frac{dV_m}{dt} \right] = - \operatorname{div} \vec{j}_q - h \sigma_l \qquad (1.132)$$

où $\vec{j}_q$ est le flux de chaleur mesuré par rapport à la vitesse $\vec{v}$ et h l'enthalpie par particule.

En portant les équations (1.130) et (1.132) dans l'équation (1.131) on trouve :

$$- \operatorname{div} \vec{j}_s + \sigma_K = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{j}_q + \frac{\sigma_1}{T} [Ts - h] - \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \frac{dn_i}{dt} - \frac{1}{T} \mu_1 \frac{dn_1}{dt} \quad (1.133)$$

On sait que / 31 / :

$$\frac{dn_i}{dt} = - \operatorname{div} \vec{j}_i - \sigma_1 N_i \quad (1.134)$$

et pour les lacunes en tenant compte de (1.129) on trouve / 31 /

$$\frac{dn_1}{dt} = - \operatorname{div} \vec{j}_1 + \sigma_1 - \sigma_1 N_1 = - \sigma_1 N_1 \quad (1.135)$$

Avec les équations (1.132) et (1.133), l'équation (1.131) devient :

$$- \operatorname{div} \vec{j}_s + \sigma_K = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{j}_q + \frac{\sigma_1}{T} [Ts - h + \sum_i \mu_i N_i + \mu_1 N_1] + \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \operatorname{div} \vec{j}_i \quad (1.136)$$

mais l'expression entre crochet est nulle puisque

$$g = h - Ts \quad (1.137)$$

et $$g = \sum_i \mu_i N_i + \mu_1 N_1 \quad (1.138)$$

où g est l'enthalpie libre par particule.

L'équation (1.136) s'écrit alors :

$$- \operatorname{div} \vec{j}_s + \sigma_K = - \frac{1}{T} \operatorname{div} \vec{j}_q + \frac{1}{T} \sum_i \mu_i \operatorname{div} \vec{j}_i \quad (1.139)$$

Par les propriétés de l'opérateur $\nabla \left(= \frac{\partial}{\partial x} \cdot i + \frac{\partial}{\partial y} \cdot j + \frac{\partial}{\partial z} \cdot k \right)$ et par une identification de quantités tensorielles de même parité on tire pour σ l'expression :

$$\sigma_K = \vec{j}_q \cdot \vec{\nabla} \frac{1}{T} - \sum_i \vec{j}_i \cdot \vec{\nabla} \frac{\mu_i}{T} \qquad (1.140)$$

En condition isotherme et en diffusion unidirectionnelle dans un système binaire on a :

$$\sigma_K = \frac{-1}{T} \left[j_a \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + j_b \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right] \qquad (1.141)$$

4°- Identité des sources d'entropie σ_M exprimée dans le référentiel MATANO et σ_K exprimée dans le référentiel KIRKENDALL

Dans le paragraphe I.3 nous avons montré que la source d'entropie σ_M s'écrivait :

$$\sigma_M = \frac{1}{T} (J_a X_a + J_b X_b) \qquad (1.49)$$

avec

$$X_i = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad (1.46)$$

Soit pour σ_M :

$$\sigma_M = - \frac{1}{T} \left(J_a \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + J_b \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right) \qquad (1.142)$$

Comme $J_i = j_i + n_i v$ l'expression (1.141) de σ_K peut s'écrire :

$$\sigma_K = - \frac{1}{T} \left[(J_a - n_a v) \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + (J_b - n_b v) \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right] \qquad (1.143)$$

soit en tenant compte de l'équation (1.142) :

$$\sigma_K = \sigma_M + \frac{v}{T} \left(n_a \frac{\partial \mu_a}{\partial x} + n_b \frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right) \qquad (1.144)$$

En appliquant la loi de GIBBS-DUHEM dans le référentiel de MATANO on voit que le terme entre crochets de l'équation (1.144) est nul. On a donc :

$$\sigma_K = \sigma_M$$

L'identité de σ_K et σ_M d'ailleurs prévue par le théorème de PRIGOGINE / 2 / justifie l'emploi de l'équation de GIBBS et de la vitesse v du réseau comme une vitesse barycentrique (équation 1.120) dans le référentiel KIRKENDALL.

5°- Application du principe de CURIE

En appliquant le principe de CURIE on peut écrire :

$$\vec{j}_a = -L_{aa} \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_a - L_{ab} \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_b \qquad (1.145.1)$$

$$\vec{j}_b = -L_{bb} \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_b - L_{ba} \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_a \qquad (1.145.2)$$

Les forces $\overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_a$ et $\overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_b$ sont indépendantes en raison de la relation de GIBBS-DUHEM qui peut s'écrire dans le référentiel KIRKENDALL

$$n_a \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_a + n_b \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_b + n_1 \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_1 = 0 \qquad (1.146)$$

avec

$$n_1 \overrightarrow{\text{grad}}\, \mu_1 \simeq 0 \qquad (1.147)$$

L'expression de la source d'entropie proposée par ADDA et PHILIBERT / 14 / est :

$$\sigma = -\vec{j}_a \text{ grad } (\mu_a - \mu_1) - \vec{j}_b \text{ grad } (\mu_b - \mu_1) - \frac{\sigma_1 \mu_1}{T} \qquad (1.148)$$

En appliquant le principe de CURIE ces auteurs expriment les flux j_a et j_b et σ_1 de la manière suivante :

$$-\vec{j}_a = L_{aa}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,(\mu_a - \mu_1) + L_{ab}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,(\mu_a - \mu_1) \qquad (1.149.1)$$

$$-\vec{j}_b = L_{bb}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,(\mu_b - \mu_1) + L_{ba}\,\overrightarrow{\text{grad}}\,(\mu_a - \mu_1) \qquad (1.149.2)$$

$$\sigma_1 = -\frac{A\,\mu_1}{T} \qquad (1.150)$$

Cette expression de σ_1 est très utilisée pour l'étude de la diffusion dans un gradient thermique / 32 /. Elle peut être justifiée à partir de la relation (1.127) / 30 / :

$$\sigma_1 = \frac{n_{1_e} - n_1}{\tau} \qquad (1.151)$$

Le potentiel chimique des lacunes hors d'équilibre s'écrit :

$$\mu_1 = kT \log \frac{n_1}{n_{1_e}} \qquad (1.152)$$

Pour de petits écarts à l'équilibre, on a :

$$\mu_1 \simeq kT\,\frac{n_1 - n_{1_e}}{n_{1_e}} \qquad (1.153)$$

En éliminant $n_{1_e} - n_1$ entre (1.153) et (1.151), on obtient bien :

$$\sigma_1 = -\frac{n_{1_e}\,\mu_1}{\tau\,kT} \qquad (1.154)$$

$$= -\frac{A\,\mu_1}{T} \qquad (1.150)$$

avec $$A = \frac{n_{1_e}}{\tau\,k} \qquad (1.155)$$

Nous pouvons résumer en disant que si on suppose qu'au cours de la diffusion chimique :

- le nombre de sites par unité de volume est fixe,
- le nombre de lacunes est toujours négligeable vis-à-vis du nombre des atomes,
- le déplacement des plans cristallins est dû à une réaction du premier ordre :

$$\text{lacune} + \text{dislocation} \rightleftharpoons \text{dislocation}$$

- le gradient de potentiel chimique des lacunes peut être négligé devant celui des espèces massiques,

on aboutit à une formulation identique de la source d'entropie dans les référentiels de MATANO et de KIRKENDALL. Notre résultat est le même que celui obtenu par BAILLY / 13 / à l'aide d'une approche différente. Ceci nous permet d'assimiler la vitesse des plans cristallins v à la vitesse atomique moyenne définie par (1.120).

6°- Expression des flux en fonction des forces

En diffusion unidirectionnelle les expressions (1.145) des flux j_a et j_b s'écrivent :

$$j_a = - L_{aa} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x} \right) - L_{ab} \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right) \qquad (1.156.1)$$

$$j_b = - L_{bb} \left(\frac{\partial \mu_b}{\partial x} \right) - L_{ba} \left(\frac{\partial \mu_a}{\partial x} \right) \qquad (1.156.2)$$

Le flux de lacunes j_l est tel que :

$$j_l = - j_a - j_b \qquad (1.157)$$

Ces coefficients phénoménologiques L_{ij} sont bien sûr différents de ceux qui apparaissent dans les équations (1.145).

En identifiant les flux exprimés à l'aide de ces relations à ceux des équations de FICK et en tenant compte du fait que le nombre total d'atomes par unité de volume est constant, les coefficients de diffusion intrinsèques s'écrivent :

$$d'_a = kT \left[\frac{L_{aa}}{n_a} - \frac{L_{ab}}{n_b} \right] \left[1 + \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial \log N_a} \right] \qquad (1.158.1)$$

$$d'_b = kT \left[\frac{L_{bb}}{n_b} - \frac{L_{ba}}{n_a} \right] \left[1 + \frac{\partial \log \gamma_b}{\partial \log N_b} \right] \qquad (1.158.2)$$

La loi de GIBBS-DUHEM permet d'écrire que le facteur thermodynamique α est le même pour les deux éléments.

Soit : $$\alpha = 1 + \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial \log N_a} = 1 + \frac{\partial \log \gamma_b}{\partial \log N_b} \qquad (1.159)$$

7° - Expression des flux et des forces dans un système AA*/BB*

Soit un couple de diffusion où l'espèce a est constituée de deux isotopes A et A^* et l'espèce b des deux isotopes B et B^* répartis de façon quelconque au temps t = o.

Soit : $$n_a = n_A + n_{A^*} \qquad (1.160.1)$$

$$n_b = n_B + n_{B^*} \qquad (1.160.2)$$

HOWARD et LIDIARD / 15 / et ADDA et PHILIBERT / 14 / montrent que les équations générales des flux s'écrivent :

$$j_A = L_{AA} X_A + L_{AA^*} X_{A^*} + L_{AB} X_B + L_{AB^*} X_{B^*} \qquad (1.161.1)$$

$$j_{A^*} = L_{A^*A} X_A + L_{A^*A^*} X_{A^*} + L_{A^*B} X_B + L_{A^*B^*} X_{B^*} \qquad (1.161.2)$$

$$j_B = L_{BA} X_A + L_{BA^*} X_{A^*} + L_{BB} X_B + L_{BB^*} X_{B^*} \qquad (1.161.3)$$

$$j_{B^*} = L_{B^*A} X_A + L_{B^*A^*} X_{A^*} + L_{B^*B} X_B + L_{B^*B^*} X_{B^*} \qquad (1.161.4)$$

$$j_1 = - (j_{A^*} + j_{B^*} + j_A + j_B) \qquad (1.162)$$

En tenant compte du fait que les espèces A et A^* ou B et B^* sont chimiquement indiscernables, les forces X_i se formulent de la façon suivante :

$$X_A = - kT \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial x} + \frac{1}{n_A} \frac{\partial n_A}{\partial x} \right] \qquad (1.163.1)$$

$$X_B = - kT \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_b} \frac{\partial n_b}{\partial x} + \frac{1}{n_B} \frac{\partial n_B}{\partial x} \right] \qquad (1.163.2)$$

$$X_{B^*} = - kT \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_b} \frac{\partial n_b}{\partial x} + \frac{1}{n_{B^*}} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} \right] \qquad (1.163.3)$$

$$X_{A^*} = - kT \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial x} + \frac{1}{n_{A^*}} \frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} \right] \qquad (1.163.4)$$

Les équations (1.161) contiennent seize coefficients phénoménologiques L_{ij}. Ce nombre peut être réduit à dix en tenant compte des relations d'ONSAGER :

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad (1.164)$$

Les coefficients phénoménologiques L_{ij} ne dépendent pas des forces appliquées, ils sont seulement fonction des variables indépendantes d'état du système. Un choix judicieux des conditions initiales dans les expériences de diffusion permet d'établir de nouvelles relations entre les L_{ij}.

$$\frac{L_{BA}}{n_A} = \frac{L_{BA^*}}{n_{A^*}} \qquad (1.165)$$

$$\frac{L_{B^*A}}{n_A} = \frac{L_{B^*A^*}}{n_{A^*}} \qquad (1.166)$$

$$\frac{L_{AA} + L_{A^*A}}{n_A} = \frac{L_{AA^*} + L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} \qquad (1.167)$$

$$\frac{L_{AB}}{n_B} = \frac{L_{AB^*}}{n_{B^*}} \qquad (1.168)$$

$$\frac{L_{A^*B}}{n_B} = \frac{L_{A^*B^*}}{n_{B^*}} \qquad (1.169)$$

$$\frac{L_{BB} + L_{B^*B}}{n_B} = \frac{L_{B^*B^*} + L_{BB^*}}{n_{B^*}} \qquad (1.170)$$

Parmi ces six relations, cinq sont indépendantes, ce qui permet d'abaisser à cinq le nombre de coefficients phénoménologiques indépendants.

De même on peut obtenir la série de relation / 15 / :

$$L_{aa} = \frac{n_a}{n_A}(L_{AA} + L_{A^*A}) \qquad (1.171)$$

$$L_{bb} = \frac{n_b}{n_B}(L_{BB} + L_{B^*B}) \qquad (1.172)$$

$$L_{ab} = \frac{n_a}{n_A}(L_{AB} + L_{AB^*}) \qquad (1.173)$$

$$L_{ba} = \frac{n_b}{n_B}(L_{BA} + L_{BA^*}) \qquad (1.174)$$

On peut alors exprimer les coefficients de diffusion intrinsèques et d'autodiffusion en fonction des coefficients phénoménologiques à une concentration donnée de la manière suivante :

$$D_{A^*} = kT\left[\frac{L_{A^*A^*}}{n_{A^*}} - \frac{L_{A^*A}}{n_A}\right] = kT\left[\frac{L_{AA}}{n_A} - \frac{L_{AA^*}}{n_{A^*}}\right] \qquad (1.175)$$

$$D_{B^*} = kT\left[\frac{L_{B^*B^*}}{n_{B^*}} - \frac{L_{B^*B}}{n_B}\right] = kT\left[\frac{L_{BB}}{n_B} - \frac{L_{BB^*}}{n_{B^*}}\right] \qquad (1.176)$$

$$d'_a = \alpha \left[D_{A^*} + kT \frac{n_a}{n_A} \left(\frac{L_{AA^*}}{n_{A^*}} - \frac{L_{AB}}{n_B} \right) \right] \qquad (1.177)$$

$$d'_b = \alpha \left[D_{B^*} + kT \frac{n_b}{n_B} \left(\frac{L_{BB^*}}{n_{B^*}} - \frac{L_{BA}}{n_A} \right) \right] \qquad (1.178)$$

Les mesures de D_{A^*}, D_{B^*}, d'_a, d'_b ne permettent pas d'accéder aux cinq coefficients phénoménologiques indépendants même si les relations d'ONSAGER sont applicables puisque nous ne disposons que de quatre équations pour déterminer cinq coefficients.

8°- Diffusion d'un radiotracteur dans un gradient de concentration

Si l'on dispose à l'interface de soudure d'un couple de diffusion une couche mince de radiotraceurs A^* et B^* on peut obtenir deux nouvelles expressions des flux j_{A^*} et j_{B^*}. On devrait alors pouvoir calculer les cinq coefficients L_{ij} et même tester la validité d'au moins une des relations d'ONSAGER puisque l'on a maintenant six équations pour déterminer cinq coefficients. Nous allons montrer qu'il n'en est rien.

En portant dans les équations (1.161) les expressions (1.163) des forces X_i on obtient pour j_{A^*} et j_{B^*} :

$$\begin{aligned} j_{A^*} = & - kT L_{A^*A} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial x} + \frac{1}{n_A} \frac{\partial n_A}{\partial x} \right] \\ & - kT L_{A^*A^*} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial x} + \frac{1}{n_{A^*}} \frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} \right] \\ & - kT L_{A^*B} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_b} \frac{\partial n_b}{\partial x} + \frac{1}{n_B} \frac{\partial n_B}{\partial x} \right] \\ & - kT L_{A^*B^*} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_b} \frac{\partial n_b}{\partial x} + \frac{1}{n_{B^*}} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} \right] \end{aligned} \qquad (1.179)$$

$$
\begin{aligned}
j_{B^*} = & - kT\, L_{B^*A} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial x} + \frac{1}{n_A} \frac{\partial n_A}{\partial x} \right] \\
& - kT\, L_{B^*A^*} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_a} \frac{\partial n_a}{\partial x} + \frac{1}{n_{A^*}} \frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} \right] \\
& - kT\, L_{B^*B} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_b} \frac{\partial n_b}{\partial x} + \frac{1}{n_B} \frac{\partial n_B}{\partial x} \right] \\
& - kT\, L_{B^*B^*} \left[\frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{1}{n_b} \frac{\partial n_b}{\partial x} + \frac{1}{n_{B^*}} \frac{\partial n_{B^*}}{\partial x} \right]
\end{aligned}
\qquad (1.180)
$$

Toutes les relations d'ONSAGER ne sont pas indépendantes. Supposons que sur les quatre relations d'ONSAGER entre coefficients croisés, deux seulement sont vérifiées, soit par exemple :

$$L_{AB^*} = L_{B^*A} \qquad (1.181)$$

et

$$L_{BA^*} = L_{A^*B} \qquad (1.182)$$

En tenant compte des équations (1.165), (1.166), (1.168) et (1.169), il découle :

$$\frac{L_{AB}}{n_B} n_{B^*} = L_{AB^*} = L_{B^*A} = \frac{L_{B^*A^*}}{n_{A^*}} n_A \qquad (1.183)$$

$$\frac{L_{BA}}{n_A} n_{A^*} = L_{BA^*} = L_{A^*B} = \frac{L_{A^*B^*}}{n_{B^*}} n_B \qquad (1.184)$$

Mais les égalités

$$L_{AB} = L_{BA} \qquad (1.185)$$

et

$$L_{A^*B^*} = L_{B^*A^*} \qquad (1.186)$$

ne sont pas pour autant satisfaites.

Cependant si l'équation (1.185) est vérifiée, l'équation (1.186) l'est aussi.

Une fois cette hypothèse faite (équations (1.181) et (1.182)) on peut prendre six coefficients phénoménologiques indépendants (L_{AA} , L_{AA*} , L_{AB} , L_{BA} , L_{BB} et L_{BB*}). En faisant apparaître dans l'expression (1.179) du flux j_{A*} le coefficient d'autodiffusion D_{A*} donné par l'équation (1.175) et en utilisant les équations (1.165) et (1.169) on obtient :

$$j_{A*} = - D_{A*} \frac{\partial n_{A*}}{\partial x} - D_{A*} \frac{n_{A*}}{n_a} \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{\partial n_a}{\partial x} - kT \frac{L_{AA*}}{n_A} \alpha \frac{\partial n_a}{\partial x}$$

$$+ kT \frac{n_{A*}}{n_A} \frac{L_{BA}}{n_B} \alpha \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (1.187)$$

De même pour j_{B*} en faisant apparaître D_{B*} (équation 1.176) et en utilisant les équations (1.166) et (1.168), on obtient :

$$j_{B*} = - D_{B*} \frac{\partial n_{B*}}{\partial x} - D_{B*} \frac{n_{B*}}{n_b} \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{\partial n_b}{\partial x} - KT \frac{L_{BB*}}{n_B} \alpha \frac{\partial n_b}{\partial x}$$

$$+ KT \frac{n_{B*}}{n_B} \frac{L_{AB}}{n_B} \alpha \frac{\partial n_b}{\partial x} \qquad (1.188)$$

D'où

$$j_{A*} = - D_{A*} \frac{\partial n_{A*}}{\partial x} - D_{A*} \frac{n_{A*}}{n_a} \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{\partial n_a}{\partial x} - kT \alpha \left[\frac{L_{AA*}}{n_A} - \frac{n_{A*}}{n_A n_B} L_{BA} \right] \frac{\partial n_a}{\partial x}$$

(1.189)

$$j_{B*} = - D_{B*} \frac{\partial n_{B*}}{\partial x} - D_{B*} \frac{n_{B*}}{n_b} \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{\partial n_b}{\partial x} - kT \alpha \left[\frac{L_{BB*}}{n_B} - \frac{n_{B*}}{n_A n_B} L_{AB} \right] \frac{\partial n_b}{\partial x}$$

(1.190)

L'équation (1.177) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{n_{A*}}{n_a} \frac{d'_a - D_{A*}\,\alpha}{kT\,\alpha} = \frac{L_{AA*}}{n_A} - \frac{n_{A*}}{n_A\, n_B} L_{AB} \qquad (1.191)$$

soit :

$$\frac{L_{AA*}}{n_A} = \frac{n_{A*}}{n_a} \left[\frac{d'_a - D_A\,\alpha}{KT\,\alpha} \right] + \frac{n_{A*}}{n_A\, n_B} L_{AB} \qquad (1.192)$$

De même à partir de l'équation (1.177) on exprime L_{BB*} en fonction de L_{BA} soit :

$$\frac{L_{BB*}}{n_{B*}} = \frac{n_{B*}}{n_b} \left[\frac{d'_b - D_B\,\alpha}{KT\,\alpha} \right] + \frac{n_{B*}}{n_A\, n_B} L_{BA} \qquad (1.193)$$

En portant ces expressions de L_{AA*} et de L_{BB*} dans les équations (1.189) et (1.190) les flux j_{A*} et j_{B*} s'écrivent :

$$j_{A*} = - D_{A*} \frac{\partial n_{A*}}{\partial x} - \frac{n_{A*}}{n_a} (d'_a - D_{A*}) \frac{\partial n_a}{\partial x} - KT\,\alpha \frac{n_{A*}}{n_A\, n_B} \frac{\partial n_a}{\partial x} (L_{AB} - L_{BA})$$

et (1.194)

$$j_{B*} = - D_{B*} \frac{\partial n_{B*}}{\partial x} - \frac{n_{B*}}{n_b} (d'_b - D_B) \frac{\partial n_b}{\partial x} - KT\,\alpha \frac{n_{B*}}{n_B\, n_A} \frac{\partial n_b}{\partial x} (L_{BA} - L_{AB})$$

(1.195)

On voit que le système des six équations (1.175) à (1.178) et (1.189) à (1.190) qui devait permettre le calcul des six coefficients phénoménologiques indépendants est réduit aux deux équations (1.194) et (1.195) à deux inconnues L_{AB} et L_{BA}. Mais ces deux équations sont des combinaisons linéaires de $(L_{AB} - L_{BA})$ ce qui rend donc impossible le calcul des deux coefficients phéno-

ménologiques L_{AB} et L_{BA}. Les égalités (1.185) et (1.186) ne peuvent donc être vérifiées.

On voit également que si on suppose vérifiée la relation d'ONSAGER

$$L_{AB} = L_{BA} \qquad (1.185)$$

tout coefficient L_{ij} disparaît des équations (1.194) et (1.195), ce qui rend encore impossible le calcul des cinq coefficients phénoménologiques indépendants.

En conclusion, il paraît donc impossible d'utiliser la diffusion chimique pour vérifier les relations d'ONSAGER. De plus, nous avons vu que même si on admettait ces relations on ne disposait toujours pas du nombre d'équations nécessaires au calcul des cinq coefficients phénoménologiques indépendants entrant dans l'expression des flux. Par contre, nous allons voir que la théorie de MANNING moyennant certaines hypothèses simplificatrices permet d'exprimer les coefficients phénoménologiques en fonction des coefficients de diffusion et rend donc possible leur calcul.

CHAPITRE II

THEORIE ATOMIQUE DE LA DIFFUSION CHIMIQUE

L'étude de la diffusion à l'échelle atomique est basée sur la théorie du mouvement Brownien / 33 / / 34 /.

En considérant le fait que la probabilité de saut d'une particule n'est généralement pas la même dans toutes les directions, la théorie atomique introduit la notion de "corrélation" entre sauts successifs / 35 /. Elle permet en outre d'exprimer les flux d'atomes et les coefficients de diffusion en fonction du parcours moyen des particules.

MANNING / 36 / a récemment introduit dans cette théorie l'effet dit de "vent de lacunes". Il a calculé les facteurs correctifs qui apparaissent alors et il souligne les différences entre l'effet de "vent de lacunes" et les effets de la corrélation entre les sauts.

Nous allons montrer dans ce chapitre que tous les facteurs correctifs dus au vent de lacunes peuvent s'écrire en fonction des facteurs de corrélations.

Nous avons repris le modèle de MANNING pour les alliages concentrés. Dans ce modèle MANNING utilise la même fréquence pour carac-

tériser l'échange de la lacune avec ses plus proches voisins non marqués. Ceci lui permet de montrer que :

$$L_{ab} = L_{ba}$$

ce qui revient à admettre les relations d'ONSAGER.

En identifiant l'expression du flux j_{A*} en théorie phénoménologique à celle de j_{A*} en théorie atomique, on montre que le dernier terme de chacune de ces équations correspond à l'effet de "vent de lacunes". On peut aussi exprimer tous les coefficients phénoménologiques en fonction des coefficients de diffusion et donc les calculer, ce que ne permettrait pas la théorie phénoménologique seule.

Tout ceci donne à l'ensemble des deux modèles une grande cohérence interne tant du point de vue théorique que du point de vue expérimental.

I - BREF RAPPEL DE QUELQUES MECANISMES ELEMENTAIRES DE DIFFUSION

Plusieurs types de sauts atomiques ou de mécanisme de diffusion connus sont à envisager. Nous ne citerons que les deux principaux qui se produisent dans les métaux solides :

1°- Mécanisme lacunaire

Le saut atomique ne se produit que lorsqu'il y a une lacune à proximité de l'atome en position de proche voisin. Ce processus de diffusion est classique dans les solutions solides de substitution.

2°- Mécanisme interstitiel indirect

Le défaut mis en jeu est un auto-interstitiel. Pour se déplacer, un atome en position substitutionnelle, passe dans un site interstitiel ; l'atome qui occupait ce site passant en position substitutionnelle.

Ces deux mécanismes de saut sont corrélés, c'est-à-dire que la direction du second saut d'un même atome dépend de la direction du premier saut.

Les facteurs de corrélations f ont été calculés pour l'autodiffusion dans les métaux purs dans diverses structures cristallines. En particulier dans la structure cubique à faces centrées (C.F.C.) et pour un mécanisme lacunaire

$$f_o = 0,78146 \qquad / 37 /$$

Nous signalons qu'en autodiffusion pour un système cristallin et un mécanisme donné, f_o est une constante géométrique.

II - EQUATIONS DE DIFFUSION DANS UN GRADIENT DE CONCENTRATION

Soit $\Phi [X , \Delta t , n_i (x_o)]$ ou $\Phi [X , \Delta t , x_o (n_i)]$ la fonction donnant la probabilité pour qu'un atome à la concentration $n_i (x_o)$ au temps $t = o$ (ou à l'abscisse $x_o (n_i)$ au temps $t = o$) parcourt la distance X dans le temps Δt . Toutes les distances sont mesurées par rapport au réseau.

La concentration $n_i = n_i (x, \Delta t)$ en atomes i à l'abscisse x au bout du temps Δt est donnée par l'expression :

$$n_i (x, \Delta t) = \sum_X n_i (x - X , t = o) \Phi (X , \Delta t , x_o) \qquad (2.1)$$

En tenant compte du fait que $x = x_o + X$, on peut développer en série de TAYLOR $\Phi (X, \Delta t, x_o)$, $n_i (x - X, o)$ et $n_i (x, \Delta t)$ de part et d'autre de x , on obtient alors :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{n_i < X_i >}{\Delta t} - \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{n_i < X_i^2 >}{2 \Delta t} \right) \right] \qquad (2.2)$$

où :

$\frac{< X_i >}{\Delta t}$ est le parcours moyen instantané de l'atome i à la position x correspondant à la concentration n_i dans un gradient de concentration $\frac{\partial n_i}{\partial x}$

$< X_i^2 >$ est le parcours quadratique moyen exprimé dans les mêmes conditions.

Les dérivées partielles par rapport au temps sont prises dans le référentiel de KIRKENDALL c'est-à-dire par rapport au réseau.

L'équation de conservation :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - \frac{\partial j_i}{\partial x} \qquad (2.3)$$

permet d'écrire que le flux intrinsèque j_i est égal à :

$$j_i = n_i \frac{< X_i >}{\Delta t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{n_i < X_i^2 >}{2 \Delta t} \right) \qquad (2.4)$$

Sachant que $\frac{< X_i >^2}{2 \Delta T}$ est le coefficient d'autodiffusion D_i^* de l'espèce i dans un alliage homogène de concentration n_i , l'équation

(2.4) peut se mettre sous la forme :

$$j_i = n_i \frac{\langle X_i \rangle}{\Delta t} - \frac{\partial (n_i D_i^*)}{\partial x} \qquad (2.5)$$

Le développement ci-dessus a été proposé par LE CLAIRE dans le cas d'un régime stationnaire / 38 /. Il a été étendu au cas d'un régime transitoire par ALLNATT et RICE / 39 / et par MANNING / 40 /. L'équation (2.4) a été établie de façon purement statistique. Aucune condition restrictive n'a été introduite quant au nombre de constituants du système, à la forme de la distribution initiale de concentration et à la fonction de probabilité.

Cette expression est donc aussi valable pour la diffusion d'un traceur dans un gradient de concentration chimique. Il suffit alors de remplacer dans l'équation (2.4) j_i par j_i^* et n_i par n_i^*. Ceci suppose que la fonction de probabilité Φ est identique pour les atomes de même espèce marqués ou non marqués à une abscisse et une concentration globale n_i ($n_i = n_I + n_I^*$) données.

L'équation (2.5) devient :

$$j_i^* = n_i^* \frac{\langle X_i \rangle}{\Delta t} - \frac{\partial}{\partial x} (n_i^* D_i^*) \qquad (2.6)$$

qui est donc l'expression générale du flux d'un traceur dans un gradient de concentration.

Nous montrerons ultérieurement (paragraphe IV) que cette équation est cohérente avec le développement de la théorie atomique.

III - MODELE DE MANNING POUR LA DIFFUSION DANS LES ALLIAGES CONCENTRES

1°- Autodiffusion / 41 /

On considère un alliage (A , A^*, B , B^*) homogène et totalement désordonné. Les traceurs sont à dilution infinie. La fréquence de saut lacune-atome marqué proche voisin de la lacune est ω_a pour les atomes A^* et ω_b pour les atomes B^*. Ces sauts sont discernables. Par contre, pour les échanges lacune-atome A et les échanges lacune-atome B on peut utiliser une fréquence de saut moyenne ω telle que :

$$\omega = N_a \omega_a + N_b \omega_b \qquad (2.7)$$

Le facteur de corrélation f_v de la lacune s'écrit alors :

$$f_v = \frac{\omega_a N_a f_v^a + \omega_b N_b f_v^b}{\omega} \qquad (2.8)$$

où f_v^b et f_v^a sont les facteurs de corrélation partiels de la lacune avec les atomes a et b.

Les sauts atomiques sont également corrélés. Les facteurs de corrélation f_a et f_b des atomes a et b sont tels que / 42 /

$$f_v^i = f_i / f_o \qquad (2.9)$$

où f_o est le facteur de corrélation correspondant à la structure cristalline pour un mécanisme de diffusion par monolacune.

En posant : $$M_o = \frac{2 f_o}{1 - f_o} \qquad (2.10)$$

et sachant que :

$$D_i^* = \frac{1}{6} \lambda^2 N_1 Z \omega_i f_i \qquad (2.11)$$

où λ est la distance de saut, N_1 la fraction atomique des lacunes correspondant au rapport N_a/N_b, Z la coordinance,

MANNING montre que / 41 /

$$f_i = \frac{(M_o + 2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*}) - 2 D_{i^*}}{(M_o + 2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*})} \qquad (2.12)$$

et que :

$$\frac{D_{A^*}}{D_{B^*}} = \frac{f_a \omega_a}{f_b \omega_b} \qquad (2.13)$$

Dans le cas où $D_{A^*} = D_{B^*}$ on a bien :

$$f_a = f_b = f_o$$

2°- Diffusion chimique

En présence d'un champ de forces, les phénomènes de diffusion décrits précédemment sont évidemment modifiés. En l'absence de forces, intérieures ou extérieures au système, le parcours moyen d'un atome a ou b est nul. Ses sauts sont corrélés. Il n'y a pas de flux de lacunes, dont les sauts sont également corrélés si $\omega_a \neq \omega_b$. Il n'y a que dans un métal pur que les sauts lacunaires ne sont pas corrélés.

Si les atomes qui diffusent sont soumis à un champ de forces dans la direction de la diffusion il y a création d'un flux de lacunes $\vec{j}_1$ exactement compensé par la somme des flux $\vec{j}_a + \vec{j}_b$. La présence de ce

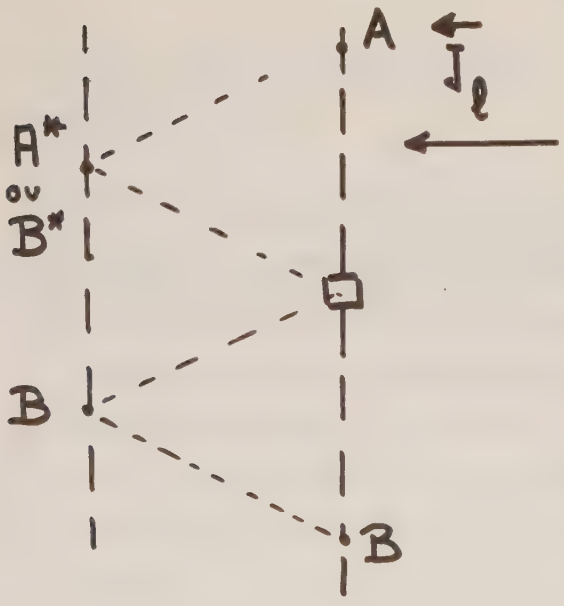
flux de lacunes j_l modifie les fréquences effectives de saut des atomes et tout se passe comme si la force directe appliquée à l'atome dans la direction du flux était modifiée.

Prenons par exemple le cas où le facteur de corrélation de la lacune avec l'atome a est inférieur au facteur de corrélation de la lacune avec l'atome b

$$f_v^a < f_v^b$$

Considérons un atome marqué A^* ou B^* entouré d'atomes A ou B à la concentration N_a . Le flux de lacunes j_l est dirigé de droite à gauche.

Supposons qu'une lacune arrive en position de plus proche voisin d'un atome B^* marqué. Puisque f_v^a est inférieur à f_v^b la lacune s'échangera avec A plutôt que B ou B^* et a donc tendance à contourner l'atome B^* plutôt qu'à s'échanger avec lui.



Au contraire si l'atome marqué est un atome A^*, la lacune s'échangera préférentiellement avec A ou A^* plutôt qu'avec les atomes B . La présence des atomes B autour de A^* favorise donc le déplacement des atomes A^* vers la droite, c'est-à-dire dans le sens contraire du flux de lacunes. L'effet inverse se produit quand il s'agit d'un atome B^*, les atomes A voisins ralentissement l'atome B^* . C'est l'effet de "vent de lacune".

Le champ de force peut avoir une origine quelconque. Dans le cas de la diffusion chimique (couple a/b) par exemple, il est purement interne au système et se traduit par l'application d'une force F_i sur chacune des espèces a et b égale en valeur absolue au gradient de potentiel chimique μ_i .

Soit :
$$F_i = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad (2.14)$$

où μ_i le potentiel chimique est égal à :

$$\mu_i = \mu_i^o + KT \log \gamma_i N_i \qquad (2.15)$$

avec :

K est la constante de BOLTZMANN

T la température absolue

γ le coefficient d'activité.

Soit :
$$F_i = - KT \frac{\partial \log N_i}{\partial x} - KT \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x} \qquad (2.16)$$

F_i se décompose en deux termes :

- Le premier, $KT \frac{\partial \log N_i}{\partial x}$ entraîne la création des flux j_{a_1} et j_{b_1} . Ces flux résultent uniquement d'un processus entropique ne faisant pas intervenir de force d'entraînement spécifiques à chaque système. En effet ces forces ne dépendent que de la concentration.

- Le second terme, $KT \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x}$ se traduit par une force d'entraînement différente pour chaque expèce dans un système donné. C'est cette force qui détermine le mouvement particulier de chaque atome.

Dans le cas de la diffusion chimique la force d'entraînement F'_i est donc due à la non idéalité de la solution solide a b puisqu'on a

$$F'_i = - kT \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x} \qquad (2.17)$$

3°- Influence du champ de force sur l'expression des flux intrinsèques

Quand il n'y a pas de champ de force la fréquence effective de saut de l'atome i s'écrit :

$$\nu_i^e = \nu_i^b f_i \qquad (2.18)$$

où ν_i^b est la fréquence réelle de saut ou fréquence de base et f_i le facteur de corrélation.

En présence d'un champ de force dû au gradient de concentration, la fréquence effective de saut est multipliée par un facteur correctif G dû au "vent de lacunes" tel que :

$$\nu_i^e = \nu_i^b G_i f_i \qquad (2.19)$$

On peut poser :

$$G_i = 1 \pm B \qquad (2.20)$$

Le signe $\pm$ placé devant B dépend de l'orientation du saut, il est positif si la composante de saut parallèle au flux est de même sens que ce dernier, négatif dans le cas contraire.

Dans ces conditions l'expression du déplacement moyen $\langle X_i \rangle$ prend la forme :

$$< X_i > = D_i^* \left(\frac{\partial \log D_i^*}{\partial x} - \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial x} + 2 B d^{-1} \right) \Delta t \qquad (2.21)$$

d étant la distance entre plans cristallins perpendiculaires aux flux.

En portant cette expression de $< X_i >$ dans l'équation (2.5) on obtient :

$$j_i = 2 n_i B d^{-1} D_i^* - \left(1 + \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial \log N_i}\right) D_i^* \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (2.22)$$

MANNING a calculé B en fonction des coefficients d'autodiffusion. Il trouve / 41 /

$$B = - \frac{d (D_{A*} - D_{B*})}{M_o (N_a D_{A*} + N_b D_{B*})} \alpha \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (2.23)$$

où $f_o = \frac{M_o}{M_o + 2} = 0,78$ dans le réseau c.f.c.

Le facteur B est le même pour les deux espèces a et b .

4°- Influence du champ de force sur l'expression des coefficients de diffusion intrinsèques

Les coefficients de diffusion intrinsèques d'_i sont définis par l'équation suivante :

$$j_i = - n d'_i \frac{\partial N_i}{\partial x} \qquad (2.24)$$

ou encore :

$$j_i = - d'_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (2.25)$$

puisque n , nombre de sites par unité de volume est supposé constant.

L'identification des équations (2.22) et (2.25) conduit à :

$$d'_i = D_i^* \alpha \quad r_i \tag{2.26}$$

en posant :

$$r_i = 1 + \frac{\partial N_a / \partial x}{\partial N_i / \partial x} \quad \frac{2 N_i (D_{A*} - D_{B*})}{M_o (N_a D_{A*} + N_b D_{B*})} \tag{2.27}$$

L'équation (2.26) est une forme généralisée de l'équation classique de DEHLINGER où nous voyons apparaître le terme correctif r_i dans l'expression des coefficients de diffusion intrinsèques.

IV - COMPARAISON ENTRE LES EXPRESSIONS DES FLUX EN THEORIE ATOMIQUE ET PHENOMENOLOGIQUE

En théorie phénoménologique le flux j_{A*} est donné par l'expression (1.189) :

$$j_{A*} = - D_{A*} \frac{\partial n_{A*}}{\partial x} - D_{A*} \frac{n_{A*}}{n_A} \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{\partial n_a}{\partial x} - KT \alpha \left[\frac{L_{AA*}}{n_A} - \frac{n_{A*}}{n_A n_B} L_{BA} \right] \frac{\partial n_a}{\partial x} \tag{1.189}$$

En portant l'expression (2.21) du parcours moyen $< X_i >$ dans l'équation (2.6) du flux j_{A*}, on trouve :

$$j_{A*} = - D_{A*} \frac{\partial n_{A*}}{\partial x} - D_{A*} \frac{n_{A*}}{n_A} \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} \frac{\partial n_a}{\partial x} + 2 n_{A*} B D_{A*} d^{-1} \tag{2.28}$$

En comparant l'équation (1.189) (expression du flux j_{A*} en théorie phénoménologique) à l'équation (2.28) (expression de ce même flux en théorique atomique) on obtient l'égalité suivante :

$$2\, n_{A^*}\, B\, d^{-1}\, D_{A^*} = KT\, \alpha \left[\frac{n_{A^*}}{n_A} \frac{L_{BA}}{n_B} - \frac{L_{A\,A^*}}{n_A} \right] \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (2.29)$$

qui relie B aux coefficients phénoménologiques.

A partir des deux relations suivantes :

- l'une établie par HOWARD et LIDIARD / 15 / et ADDA et PHILIBERT / 14 /

$$L_{ab} = L_{ba} = \frac{n_a\, n_b}{n_A\, n_B} L_{AB} \qquad (2.30)$$

- l'autre par MANNING / 41 / / 42 /

$$L_{ab} = \frac{2\, n_a\, n_b}{n_a + n_b} \frac{D_{A^*} D_{B^*}}{kT} V \qquad (2.31)$$

où $$V = \frac{1}{M_o} \frac{1}{D_{A^*} N_a + D_{B^*} N_b} \qquad (2.32)$$

on peut exprimer L_{AB} en fonction des coefficients D_{A^*} et D_{B^*}, soit

$$L_{AB} = \frac{2\, n_A\, n_B}{n_a + n_b} \cdot \frac{D_{A^*}\, D_{B^*}}{KT} \cdot V \qquad (2.33)$$

En portant dans l'équation (1.192) l'expression (2.33) de L_{AB} on obtient pour L_{AA^*}

$$L_{AA^*} = \frac{n_A\, n_{A^*}}{KT} \left(\frac{d'_a}{\alpha\, n_a} - \frac{D_{A^*}}{n_a} + \frac{2}{n_a + n_b} D_{A^*}\, D_{B^*}\, V \right) \qquad (2.34)$$

En introduisant dans l'égalité (2.29) les expressions (2.33) et (2.34) de L_{AB} et de L_{AA^*} on obtient la relation suivante :

$$2 D_{A^*} B d^{-1} = \left(\frac{D_{A^*}}{n_a} - \frac{d'_a}{\alpha n_a}\right) \alpha \frac{\partial n_a}{\partial x} \qquad (2.35)$$

En remplaçant dans cette équation d'_a par l'expression (2.26) on obtient :

$$B = \frac{d}{2 N_a} (1 - r_a) \alpha \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (2.36)$$

et en portant l'expression (2.27) de r_a on retrouve pour B l'expression (2.23) de MANNING

$$B = - \frac{d (D_{A^*} - D_{B^*})}{M_o (N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*})} \alpha \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (2.23)$$

Le même développement peut être fait avec l'élément b , il conduit à un résultat identique.

L'égalité (2.29) des deux derniers termes des expressions des flux j_{A^*} (équations (1.189) et (2.28)) est donc bien exacte puisqu'elle conduit à un facteur B identique à celui proposé par MANNING. Nous montrons ainsi que le dernier terme du flux j_{A^*} en théorie phénoménologique (équation (1.189))

$$- KT \alpha \left[\frac{L_{AA^*}}{n_A} - \frac{n_{A^*}}{n_A n_B} L_{BA} \right] \frac{\partial n_a}{\partial x}$$

correspond bien à l'effet de "vent de lacunes".

On montre également que l'équation (2.6) que nous avions proposée au paragraphe II comme expression générale du flux d'un traceur dans un gradient, est bien justifiée.

V - EXPRESSION DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES EN FONCTION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Une série de substitutions permet alors de formuler tous les coefficients phénoménologiques indépendants (L_{AA} , L_{AA*} , L_{BB} , L_{BB*} et L_{AB}) en fonction des coefficients de diffusion.

L'équation (2.33) donne :

$$L_{AB} = L_{BA} = \frac{2\, n_A\, n_B}{n_a + n_b} \quad \frac{2\, n_A\, n_B}{n_a + n_b} \quad \frac{D_A^*\, D_B^*}{k\, T} \quad V \qquad (2.37)$$

A partir des équations (2.34) et (2.26) on a :

$$\frac{L_{AA*}}{n_{A*}} = \frac{L_{A*A}}{n_{A*}} = 2\, \frac{n_A}{n_a}\, \frac{N_a\, (D_{A*})^2}{kT}\, V \qquad (2.38)$$

De même en changeant A en B et A^* en B^* dans l'équation (2.38) on obtient :

$$\frac{L_{BB*}}{n_{B*}} = \frac{L_{B*B}}{n_{B*}} = 2\, \frac{n_B}{n_b}\, \frac{N_b\, (D_{B*})^2}{kT}\, V \qquad (2.39)$$

Si l'on utilise les traceurs en concentration très diluée

$$n_A \simeq n_a \qquad \text{et} \qquad n_B \simeq n_b$$

Les équations (2.38) et (2.39) deviennent :

$$\frac{L_{AA*}}{n_{A*}} \simeq 2\, \frac{N_A\, (D_{A*})^2}{kT}\, V \qquad (2.40)$$

et $$\frac{L_{BB^*}}{n_{B^*}} \simeq 2 \frac{N_B (D_{B^*})^2}{kT} V \qquad (2.41)$$

A partir des équations (1.175), (1.176), (2.38) et (2.39) on a :

$$L_{AA} = \frac{n_A D_{A^*}}{kT} (1 + 2 \frac{n_A}{n_a} N_a D_{A^*} V) \qquad (2.42)$$

et $$L_{BB} = \frac{n_B D_{B^*}}{kT} (1 + 2 \frac{n_B}{n_b} N_b D_{B^*} V) \qquad (2.43)$$

En faisant à nouveau l'approximation :

$$n_A \simeq n_a \qquad n_B \simeq n_b$$

on a :

$$L_{AA} = \frac{n_A D_{A^*}}{kT} (1 + 2 N_a D_{A^*} V) \qquad (2.44)$$

et $$L_{BB} = \frac{n_B D_{B^*}}{kT} (1 + 2 N_b D_{B^*} V) \qquad (2.45)$$

Une fois les cinq coefficients phénoménologiques L_{AB}, L_{AA}, L_{BB}, L_{AA} et L_{BB} ainsi calculés en fonction de D_{A^*} de D_{B^*} et du facteur de corrélation f_o tous les autres coefficients L_{ij} peuvent être déterminés.

VI - RELATION ENTRE TERMES CORRECTIFS r_a ET r_b DUS AU VENT DE LACUNES

Le fait d'utiliser la même fréquence de saut ω ($\omega = N_a \omega_a + N_b \omega_b$) (2.7) pour caractériser l'échange de la lacune avec l'un quelconque de ses onze plus proches voisins non marqués (système cubique à faces centrées) entraîne

que l'expression de B est la même pour les espèces a et b à une concentration donnée.

Nous allons voir comment ceci peut se traduire en théorie phénoménologique.

Pour l'élément b l'équation (2.35) devient :

$$2\, D_{B^*}\, B\, d^{-1} = \left[\frac{D_{B^*}}{n_b} - \frac{d'_b}{\alpha\, n_b} \right] \alpha\, \frac{\partial\, n_b}{\partial x} \qquad (2.35)$$

On a donc :

pour l'espèce a , $$B = -\frac{d}{2}\, \frac{(d'_a - \alpha\, D_{A^*})}{n_a\, D_{A^*}}\, \frac{\partial\, n_a}{\partial x} \qquad (2.46.1)$$

et pour l'espèce b, $$B = -\frac{d}{2}\, \frac{(d'_b - \alpha\, D_{B^*})}{n_b\, D_{B^*}}\, \frac{\partial\, n_b}{\partial x} \qquad (2.46.2)$$

Pour que le terme B relatif à l'espèce a soit égal au terme B relatif à l'espèce b il faut donc que :

$$\frac{d'_a - \alpha\, D_{A^*}}{n_a\, D_{A^*}} + \frac{d'_b - \alpha\, D_{B^*}}{n_b\, D_{B^*}} = 0 \qquad (2.47)$$

Et en utilisant l'équation (2.26) :

$$d'_i = D_{i^*}\, \alpha\, r_i \qquad (2.26)$$

la relation (2.47) devient :

$$N_b\, r_a + N_a\, r_b = 1 \qquad (2.48)$$

On aboutit ainsi à une expression simple qui relie entre eux les facteurs correctifs r_a et r_b dus au "vent de lacunes" relatifs aux coefficients de diffusion intrinsèques.

Remarquons que dans le modèle de DARKEN qui ne tient pas compte de ces facteurs correctifs ($r_a = r_b = 1$), cette condition est toujours vérifiée.

En portant dans les équations (1.177) et (1.178) l'équation (2.47) que nous venons de montrer on obtient pour L_{AB} :

$$L_{AB} = \frac{\frac{n_A}{n_{B^*}} L_{BB^*} D_{A^*} + \frac{n_B}{n_{A^*}} L_{AA^*} D_{B^*}}{D_{A^*} + D_{B^*}} \qquad (2.49)$$

On voit que le coefficient L_{AB} n'est pas indépendant, il est fonction de L_{BB^*} et de L_{AA^*}.

Les hypothèses simplificatrices de la théorie atomique de MANNING permettent donc de réduire à quatre le nombre des coefficients phénoménologiques indépendants ; c'est ce qui permet leur calcul.

VII - RELATIONS ENTRE LES FACTEURS CORRECTIFS r_i DUS AU "VENT DE LACUNES" ET LES FACTEURS DE CORRELATION f_a ET f_b

Les facteurs de corrélation f_a et f_b (équation 2.12) peuvent se mettre sous la forme :

$$f_a = 1 - \frac{2 D_{A^*}}{(M_o + 2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*})} \qquad (2.50.1)$$

et $$f_b = 1 - \frac{2\, D_{B^*}}{(M_o + 2)\,(N_a\, D_{A^*} + N_b\, D_{B^*})} \qquad (2.50.2)$$

ou encore :

$$(f_a - 1)\,\frac{M_o + 2}{M_o} = -\,\frac{2\, D_{A^*}}{M_o\,(N_a\, D_{A^*} + N_b\, D_{B^*})} \qquad (2.51)$$

soit :

$$\frac{f_a - 1}{f_o} = -\,\frac{2\, D_{A^*}}{M_o\,(N_a\, D_{A^*} + N_b\, D_{B^*})} \qquad (2.52.1)$$

et $$\frac{f_b - 1}{f_o} = -\,\frac{2\, D_{B^*}}{M_o\,(N_a\, D_{A^*} + N_b\, D_{B^*})} \qquad (2.52.2)$$

L'expression (2.27) du facteur correctif r_i peut s'écrire encore :

$$r_a = 1 + \frac{2}{M_o} - \frac{2\, D_{B^*}}{M_o\,(N_a\, D_{A^*} + N_b\, D_{B^*})} \qquad (2.53.1)$$

et $$r_b = 1 + \frac{2}{M_o} - \frac{2\, D_{A^*}}{M_o\,(N_a\, D_{A^*} + N_b\, D_{B^*})} \qquad (2.53.2)$$

Avec l'équation (2.52.2), (2.53.1) devient :

$$r_a = 1 + \frac{2}{M_o} + \frac{f_b - 1}{f_o} \qquad (2.54)$$

$$= \frac{M_o + 2}{M_o} + \frac{f_b - 1}{f_o} \qquad (2.55)$$

$$= \frac{1}{f_o} + \frac{f_b - 1}{f_o} \qquad (2.56)$$

$$= \frac{f_b}{f_o} \qquad (2.57)$$

soit avec l'équation (2.9) :

$$r_a = f_v^{\,b} \qquad (2.58.1)$$

On trouve de même pour r_b :

$$r_b = f_v^{\,a} \qquad (2.58.2)$$

On montre ainsi que l'effet du "vent de lacunes" sur le coefficient de diffusion intrinsèque relatif à chaque espèce provient de la corrélation entre les sauts successifs des lacunes avec l'autre espèce d'atomes. On peut maintenant écrire les équations (2.26) sous la forme :

$$d'_a = D_{A^*}\ \alpha\ f_v^{\,b} \qquad (2.59.1)$$

$$d'_b = D_{B^*}\ \alpha\ f_v^{\,a} \qquad (2.59.2)$$

VIII - EQUATION DE NERNST-EINSTEIN EN PRESENCE D'UN GRADIENT DE POTENTIEL CHIMIQUE

- Influence du "vent de lacunes" sur la vitesse de l'atome par rapport au réseau. Expression de cette vitesse dans un gradient de concentration

Soit v_i la vitesse des atomes i à la concentration n_i mesurée par rapport au réseau. On a donc :

$$j_i = n_i\, v_i \qquad (2.60)$$

Le flux j_i est aussi donné par l'équation (2.25) :

$$j_i = - d'_i\ \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (2.25)$$

d'où $$v_i = - \frac{d'_i}{n_i} \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (2.61)$$

En portant dans cette équation l'expression (2.59) de d'_i on obtient :

$$v_i = - \frac{D_i^*}{n_i} \alpha f_v^j \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (2.62)$$

La force thermodynamique globale F_i qui agit sur chaque particule i est égale au gradient de potentiel chimique changé de signe

$$F_i = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \qquad (2.14)$$

Soit avec l'équation (2.15) :

$$F_i = - \frac{kT}{n_i} \alpha \frac{\partial n_i}{\partial x} \qquad (2.63)$$

En tenant compte de l'équation (2.9)

$$f_v^j = f_j / f_o \qquad (2.9)$$

et en posant : $$F_e^i = F_i f_j \qquad (2.64)$$

on obtient pour v_i l'expression suivante, du type NERNST-EINSTEIN :

$$v_i = \frac{1}{kT} \cdot \frac{D_i^*}{f_o} \cdot F_e^i \qquad (2.65)$$

On voit donc que l'effet du "vent de lacunes" sur le déplacement des atomes par rapport au réseau est double, d'une part il compense exactement la corrélation du saut atomique dans la structure cristalline, d'autre part il modifie la force thermodynamique qui agit sur chaque atome, la force effective F_e^i étant donnée par l'équation (2.64).

NGUYEN VAN DOAN / 43 / a montré aussi que dans le cas de l'autodiffusion sous champ électrique, le "vent de lacunes" provoque une décorrélation des sauts atomiques et que par conséquent dans l'équation de NERNST-EINSTEIN on doit employer comme coefficient d'autodiffusion non pas D_{A*} mais

$$D_{AA} = \frac{D_{A*}}{f_o} \qquad (2.66)$$

IX - CONSEQUENCES DE LA RELATION $N_b r_a + N_a r_b = 1$

Des relations (2.48) et (2.58)

$$N_b r_a + N_a r_b = 1 \qquad (2.48)$$

$$r_a = f_v^{\,b} \qquad (2.58.1)$$

$$r_b = f_v^{\,a} \qquad (2.58.2)$$

on tire immédiatement

$$N_a f_v^{\,a} + N_b f_v^{\,b} = 1 \qquad (2.67)$$

ou encore avec la relation (2.9) :

$$N_a f_a + N_b f_b = f_o \qquad (2.68)$$

Les équations (2.27) et (2.58) :

$$r_a = f_v^{\,b} = 1 + \frac{2 N_A (D_{A*} - D_{B*})}{M_o (N_a D_{A*} + N_b D_{B*})}$$

$$r_b = f_v^{\,a} = 1 - \frac{2 N_B (D_{A*} - D_{B*})}{M_o (N_a D_{A*} + N_b D_{B*})}$$

montrent que si $D_{A*} > D_{B*}$ on a

$$f_v^b > 1 \qquad \text{et} \qquad f_v^a < 1$$

soit avec la relation (2.9) :

$$f_b > f_o \qquad \text{et} \qquad f_a < f_o$$

Comme la valeur maximale de f_b est égale à 1

$$1 < f_v^b < \frac{1}{f_o}$$

soit pour une structure cubique à faces centrées où $f_o = 0,78$:

$$1 < f_v^b < 1,28$$

$$0,78 < f_b < 1$$

$$f_v^a < 1$$

$$0 < f_a < 0,78$$

Il apparaît donc que le facteur de corrélation partiel de la lacune avec l'une des espèces atomiques est toujours supérieure à l'unité, si $D_{i*} \neq D_{j*}$.

La condition $f_v^b > 1$ signifie qu'après s'être échangée avec un atome b la lacune a une probabilité plus grande de s'éloigner de l'atome b en question que de s'échanger à nouveau avec lui puisqu'elle est plus sollicitée par les atomes a qui entourent b que par les atomes b . Ceci implique que

$$w_a > w_b$$

En divisant membre à membre les équations (2.52.1) et (2.52.2) on a :

$$\frac{D_{A^*}}{D_{B^*}} = \frac{1 - f_a}{1 - f_b} \qquad (2.69)$$

Avec l'équation (2.9), (2.13) s'écrit :

$$\frac{D_{A^*}}{D_{B^*}} = \frac{f_a \omega_a}{f_b \omega_b} = \frac{f_v^a \omega_a}{f_v^b \omega_b} \qquad (2.70)$$

d'où

$$\frac{\omega_a}{\omega_b} = \frac{f_b (1 - f_a)}{f_a (1 - f_b)} \qquad (2.71)$$

Le rapport des fréquences de saut ω_a et ω_b de la lacune avec les atomes a et b s'exprime donc en fonction des différents facteurs de corrélation.

La corrélation du saut lacunaire dans un alliage homogène n'a donc pas le sens que l'on attribue d'habitude à la corrélation entre sauts successifs d'une particule repérée (probabilité de deux sauts de signe contraire dictée par des considérations purement géométriques d'où un écart au parcours quadratique moyen de type brownien). Dans un alliage la corrélation entre sauts lacunaires est due essentiellement à des différences d'interaction et de fréquence d'échange entre lacune et atomes a ou b .

A l'aide des relations (2.59) on peut mettre le rapport des coefficients de diffusion intrinsèques sous la forme :

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{D_{A^*} f_v^b}{D_{B^*} f_v^a} \qquad (2.72)$$

soit avec l'équation (2. 70) :

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{w_a}{w_b} \qquad (2.73)$$

Cette dernière équation est très importante car nous allons voir qu'il est possible maintenant de décrire toute la diffusion chimique quand on connaît les coefficients de diffusion intrinsèques d'_a et d'_b et le facteur thermodynamique α en fonction de la concentration.

En effet, avec l'équation (1. 102)

$$D = N_a d'_b + N_b d'_a \qquad (1.102)$$

on peut calculer le coefficient de diffusion chimique D .

Les facteurs de corrélation f_v^a et f_v^b sont alors déterminés de la manière suivante :

Des équations (2. 71) et (2. 73) on tire :

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{f_b (1 - f_a)}{f_a (1 - f_b)} \qquad (2.74)$$

En développant cette équation et en utilisant la relation (2. 68) :

$$N_b f_v^b + N_a f_v^a = 1 \qquad (2.68)$$

on trouve :

$$(f_v^a)^2 - f_v^a \left(\frac{1}{N_a} + \frac{D}{f_o (D - d'_a)} \right) + \frac{d'_b}{f_o (D - d'_a)} = 0 \qquad (2.75)$$

f_v^a est l'une des racines de l'équation (2. 75) dont le choix obéira à l'un des critères définis plus haut.

Une fois f_v^a calculé l'équation (2.68) donne immédiatement f_v^b.

Connaissant les coefficients de diffusion intrinsèques d'_a et d'_b, le facteur thermodynamique α et les facteurs de corrélation f_v^a et f_v^b, l'équation (2.59) :

$$d'_i = D_{i*} \alpha f_v^j \qquad (2.59)$$

permet de calculer D_{A*} et D_{B*}.

X - EXPRESSION DES COEFFICIENTS PHENOMENOLOGIQUES EN FONCTION DES FACTEURS DE CORRELATION

MANNING / 42 / et HOWARD et LIDIARD / 15 / montrent que pour l'autodiffusion dans un métal pur dans un champ de forces, l'effet du "vent de lacunes" sur les coefficients phénoménologiques se traduit par l'apparition d'un terme proportionnel à $(1 - f_o)$. Ainsi :

$$L_{AA} = \frac{n_A D_{A*}}{kT} \left[1 + \frac{n_A}{n_A + n_{A*}} \cdot \frac{1 - f_o}{f_o}\right] \qquad (2.76)$$

$$L_{A*A*} = \frac{n_{A*} D_{A*}}{kT} \left[1 + \frac{n_{A*}}{n_A + n_{A*}} \cdot \frac{1 - f_o}{f_o}\right] \qquad (2.77)$$

$$L_{AA*} = \frac{n_A n_{A*}}{(n_A + n_{A*})} \cdot \frac{D_{A*}}{kT} \cdot \frac{1 - f_o}{f_o} \qquad (2.78)$$

Mais MANNING affirme que ceci n'est vrai que pour l'autodiffusion dans un métal pur. Nous allons montrer qu'au contraire ces équations sont toujours vérifiées.

En effet on sait / 14 / que les coefficients phénoménologiques qui apparaissent dans les équations (1.156) des flux s'écrivent :

$$L_{aa} = \frac{n_a D_{A^*}}{kT} \left[1 + 2 N_a D_{A^*} V \right] \qquad (2.79)$$

$$L_{bb} = \frac{n_b D_{B^*}}{kT} \left[1 + 2 N_b D_{B^*} V \right] \qquad (2.80)$$

$$L_{ab} = L_{ba} = \frac{2 n_a n_b D_{A^*} D_{B^*}}{(n_a + n_b) kT} V \qquad (2.81)$$

Les équations (2.52) se mettent sous la forme :

$$\left[1 + 2 N_a D_{A^*} V \right] = \left[1 - \frac{N_a (f_a - 1)}{f_o} \right] \qquad (2.82.1)$$

$$\left[1 + 2 N_b D_{B^*} V \right] = \left[1 - \frac{N_b (f_b - 1)}{f_o} \right] \qquad (2.82.2)$$

Les équations (2.79), (2.80) et (2.81) deviennent :

$$L_{aa} = \frac{n_a D_{A^*}}{kT} \left[1 + \frac{n_a}{n_a + n_b} \cdot \frac{1 - f_a}{f_o} \right] \qquad (2.83)$$

$$L_{bb} = \frac{n_b D_{B^*}}{kT} \left[1 + \frac{n_b}{n_a + n_b} \cdot \frac{1 - f_b}{f_o} \right] \qquad (2.84)$$

$$L_{ab} = L_{ba} = \frac{n_a n_b}{n_a + n_b} \frac{D_{A^*}}{kT} \frac{1 - f_b}{f_o} \qquad (2.85)$$

$$= \frac{n_a n_b}{n_a + n_b} \cdot \frac{D_{B^*}}{kT} \cdot \frac{1 - f_a}{f_o} \qquad (2.86)$$

Ces équations montrent donc que les coefficients phénoménologiques dépendent bien du facteur $(1 - f_i)$. Ceci prouve donc que l'effet de "vent de lacunes" peut toujours s'écrire en termes de corrélation entre sauts.

En tenant compte de la relation (2.68) les équations (2.83) à (2.86) s'écrivent :

$$L_{aa} = \frac{n_a}{kT} \cdot \frac{D_{A^*}}{f_o} [N_a + N_b f_b] \qquad (2.87)$$

$$L_{bb} = \frac{n_b}{kT} \cdot \frac{D_{B^*}}{f_o} [N_b + N_a f_a] \qquad (2.88)$$

$$L_{ab} = L_{ba} = \frac{n_a D_{A^*}}{kT f_o} \cdot N_b (1 - f_b) \qquad (2.89)$$

$$= \frac{n_b D_{B^*}}{kT f_o} \cdot N_a (1 - f_a) \qquad (2.90)$$

On voit donc apparaître une fois encore le double effet de décorrélation (facteur $\frac{1}{f_o}$) et de corrélation avec l'autre élément (terme $N_i + N_j f_j$).

Pour l'autodiffusion où :

$$f_a = f_b = f_o$$

$$a = A \qquad \text{et} \qquad b = A^*$$

on retrouve bien les équations (2.76), (2.77) et (2.78).

Pour l'hétérodiffusion où l'espèce $b = B^*$ est très diluée

$$N_a \simeq 1 \qquad N_b \simeq 0$$

et $$f_a = f_o$$

On a alors :

$$L_{aa} \simeq \frac{n_a D_{A^*}}{kT f_o} \qquad (2.91)$$

$$L_{BB^*} \simeq \frac{n_{B^*} D_{B^*}}{kT} \qquad (2.92)$$

$$L_{aB^*} = L_{B^*a} \simeq \frac{n_{B^*} D_{B^*}}{kT} \frac{1 - f_o}{f_o} \qquad (2.93)$$

Ces dernières expressions sont identiques à celles proposées par MANNING.

Nous allons étudier maintenant l'importance relative des coefficients phénoménologiques L_{aa}, L_{ab} et L_{bb} en fonction de l'un des facteurs de corrélation f_a ou f_b.

A partir des équations (1.158) et (2.59) on peut écrire :

$$KT \left(\frac{L_{aa}}{n_a} - \frac{L_{ab}}{n_b} \right) = D_{A^*} f_v^{\,b} \qquad (2.94.1)$$

$$KT \left(\frac{L_{bb}}{n_b} - \frac{L_{ba}}{n_a} \right) = D_{B^*} f_v^{\,a} \qquad (2.94.2)$$

Des équations (2.87) et (2.88) on tire D_{A^*} et D_{B^*}, soit :

$$D_{A^*} = \frac{L_{aa}}{n_a} \frac{KT f_o}{(N_a + N_b f_b)} \qquad (2.95.1)$$

$$D_{B^*} = \frac{L_{bb}}{n_b} \frac{KT f_o}{(N_b + N_a f_a)} \qquad (2.95.2)$$

Portons ces expressions de D_{A*} et D_{B*} dans les équations (2.94), on obtient :

$$\frac{L_{ab}}{L_{aa}} = \frac{N_b - N_b f_b}{N_a + N_b f_b} \qquad (2.96.1)$$

et

$$\frac{L_{ab}}{L_{bb}} = \frac{N_a - N_a f_a}{N_b + N_a f_a} \qquad (2.96.2)$$

Avec l'équation (2.68), (2.96.2) peut encore s'écrire :

$$\frac{L_{ab}}{L_{bb}} = \frac{N_a - f_o + N_b f_b}{N_b + f_o - N_b f_b} \qquad (2.96.3)$$

En divisant membre à membre (2.96.1) et (2.92.2) on obtient :

$$\frac{L_{bb}}{L_{aa}} = \frac{(N_b - N_b f_b)}{N_a + N_b f_b} \quad \frac{(N_b + N_a f_a)}{(N_a - N_a f_a)} \qquad (2.96.4)$$

On peut donc étudier la variation des rapports :

$$\frac{L_{ab}}{L_{aa}} = \varphi_1 (f_b) \qquad (2.97)$$

$$\frac{L_{ab}}{L_{bb}} = \varphi_2 (f_b)$$

$$\frac{L_{bb}}{L_{aa}} = \varphi_3 (f_b)$$

en fonction de la concentration et du facteur de corrélation f_b . C'est ce qui a été fait à l'aide d'un programme FORTRAN qui permet de tracer les abaques présentées dans la figure 1. Les fonctions $\varphi (f_b)$ sont des hyperboles pour chaque concentration.

Nous avons vu au paragraphe IX de ce chapitre que si a est l'élément qui diffuse le plus vite, on a

$$0,78 < f_b < 1$$

Considérons les cas extrêmes, c'est-à-dire $f_b = 0,78$ et $f_b = 1$.

. Premier cas $f_b = 1$

D'après l'équation (2.96.1) et la figure 1.A quand $f_b = 1$, le rapport L_{ab}/L_{aa} est nul quelle que soit la concentration. L'équation (2.87) montre que pour $f_b = 1$ on a :

$$L_{aa} = \frac{n_a}{KT} \frac{D_{A^*}}{f_o}$$

L_{aa} a donc une valeur finie, il faut donc que L_{ab} soit nul. C'est d'ailleurs ce que montre l'équation (2.89).

D'autre part, pour $f_b = 1$ l'équation (2.90) s'écrit :

$$L_{ab} = \frac{n_b D_{B^*}}{KT} \frac{1 - f_o}{f_o}$$

Pour que L_{ab} soit nul et que cette équation soit satisfaite on doit avoir :

$$n_b = 0$$

et avec l'équation (2.88)

$$L_{bb} = 0$$

Nous sommes donc dans le cas de l'autodiffusion de a pur, c'est-à-dire de a dans a sans atomes marqués A^* ou B^*.

. Deuxième cas $f_b = f_o = 0,78$

L'équation (2.68) ne peut être satisfaite que si

$$f_a = f_b = f_o$$

L'équation (2.96.1) et la figure 1.1 montrent que lorsque f_b passe de 1 à 0,78 le rapport L_{ab} / L_{aa} augmente et prend sa valeur maximale (0,282) pour $N_b = 1$, et $f_b = 0,78$. C'est l'inverse pour le rapport L_{ab} / L_{bb} , il diminue et pour $N_b = 1$ il est nul (équation 2.96.2 et figure 1 B).

Quant au rapport L_{bb} / L_{aa} il augmente et pour $N_b \to 1$ et $f_b \to 0,78$

$$\frac{L_{bb}}{L_{aa}} \to \frac{1 - f_o}{0} \to \infty$$

Les équations (2.87) à (2.90) montrent que pour $N_b = 1$, $N_a = 0$, $f_a = f_b = f_o$, on a :

$$L_{aa} = 0$$

$$L_{bb} = \frac{D_{B^*}}{KT} \quad \frac{1}{f_o}$$

$$L_{ab} = 0$$

On a bien, comme le laissait prévoir les équations (2.96)

$$\frac{L_{ab}}{L_{aa}} = \frac{0}{0} = 0,282 \qquad \frac{L_{ab}}{L_{bb}} \rightrightarrows 0 \qquad \frac{L_{bb}}{L_{aa}} \to \infty$$

On est dans le cas de l'autodiffusion de b .

Pour $f_a = f_b = f_o$ et $N_b = 0$, $N_a = 1$ on a

$$\frac{L_{ab}}{L_{aa}} = 0 \quad , \quad \frac{L_{ab}}{L_{bb}} = \frac{0}{0} = 0,282 \quad , \quad \frac{L_{bb}}{L_{aa}} = 0$$

Nous sommes de nouveau dans le premier cas et

$$L_{ab} = 0 \quad , \quad L_{bb} = 0 \quad , \quad L_{aa} = \frac{D_{A^*}}{KT} \frac{1}{f_o}$$

XI - ENERGIES ET ENTHALPIES D'ACTIVATION

On sait expérimentalement que les coefficients de diffusion intrinsèques suivent une loi exponentielle en fonction de l'inverse de la température absolue T :

$$d'_i = d'_{o_i} \exp\left(-\frac{Q'_i}{kT}\right) \qquad (2.98)$$

où d'_{o_i} est un facteur de fréquence indépendant de T , Q'_i l' "énergie d'activation intrinsèque" et k la constante de BOLTZMANN.

D'autre part, à l'aide des équations (2.11), (2.59), (2.58) et (2.9), d'_i peut se mettre sous la forme :

$$d'_i = \frac{1}{6} \lambda^2 \nu_i f_a f_b f_o^{-1} \alpha \qquad (2.99)$$

où ν_i fréquence de saut de l'atome est :

$$\nu_i = Z N_1 w_i \qquad (2.100)$$

- Z est la coordinance
- N_1 est la fraction atomique des lacunes
- w_i est la fréquence de saut de la lacune avec i dans une direction donnée

ν_i prend aussi une forme exponentielle en fonction de $\frac{1}{T}$.

$$\nu_i = \nu_o \exp\left(-\frac{H_i}{kT}\right) \qquad (2.101)$$

Le facteur préexponentiel ν_o est indépendant de T et H_i est l'enthalpie d'activation correspondant à un saut atomique de l'espèce i .

Les facteurs de corrélation f_a et f_b dépendent de la température.

Q'_a et Q'_b peuvent s'écrire à l'aide des équations (2.98), (2.99) et (2.101) :

$$Q'_a = H_A - k \frac{\partial \log f_a}{\partial 1/T} - k \frac{\partial \log f_b}{\partial 1/T} \qquad (2.102.1)$$

$$Q'_b = H_B - k \frac{\partial \log f_a}{\partial 1/T} - k \frac{\partial \log f_b}{\partial 1/T} \qquad (2.102.2)$$

en supposant que $\frac{\partial \log \alpha}{\partial 1/T} \simeq 0$ ce qui est souvent vérifié avec une bonne approximation.

Si on pose :

$$\Delta Q' = Q'_a - Q'_b \qquad (2.103)$$

$$\Delta H = H_A - H_B \qquad (2.104)$$

on a immédiatement

$$\Delta Q' = \Delta H \qquad (2.105)$$

MANNING, dans un article récent, étudie la relation entre ΔH et ΔQ^* / 44 /

où $$\Delta Q^* = Q_{A*} - Q_{B*} \qquad (2.106)$$

Q_i^* étant l'énergie d'activation correspondant au coefficient d'autodiffusion de l'élément i dans un alliage homogène à la concentration n_i .

$$D_i^* = \frac{1}{6} \cdot \lambda^2 \nu_i f_i \qquad (2.107)$$

$$= D_{o_{i^*}} \exp\left(-\frac{Q_i^*}{kT}\right) \qquad (2.108)$$

Il aboutit à l'expression :

$$\frac{\Delta H}{\Delta Q^*} = 1 + \frac{2 M_o D_{A^*} D_{B^*}}{[(M_o+2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*}) - 2 D_{A^*}][(M_o+2)(N_a D_{A^*} + N_b D_{B^*}) - 2 D_{B^*}]} \qquad (2.109)$$

En tenant compte de (2.70), (2.51) et de (2.105), cette expression se réduit à

$$\frac{\Delta Q'}{\Delta Q^*} = 1 + \frac{f_o}{1 - f_o} \frac{(1 - f_a)(1 - f_b)}{f_a f_b} \qquad (2.110)$$

On voit que :

$$\frac{\Delta H}{\Delta Q^*} = \frac{\Delta Q'}{\Delta Q^*} > 1$$

car le deuxième terme du second membre de l'équation (2.110) est toujours positif.

A partir de (2.101) et (2.108) on obtient :

$$\boxed{Q_i^* = H_i - k \frac{\partial \log f_i}{\partial\, 1/T}} \qquad (2.111)$$

De même avec les équations (2.102) :

$$Q_i^* = Q'_i + k \frac{\partial \log f_j}{\partial 1/T} \qquad (2.112)$$

L'équation (2.75) permet le calcul de f_a et f_b. On pourra alors si l'on connaît les coefficients de diffusion intrinsèques, en fonction de la concentration et de la température, déterminer H_A, H_B, Q_A^* et Q_B^* (équations 2.111 et 2.112). Connaissant le facteur thermodynamique on peut passer aux facteurs de fréquence liés à l'autodiffusion dans les alliages concentrés par l'équation suivante :

$$d'_a = D_{o_{A^*}} \left[\exp \left(- \frac{Q_{A^*}}{kT} \right) \right] \frac{f_b}{f_o} \alpha$$

et de la même façon aux coefficients d'autodiffusion

$$D_{A^*} = D_{o_{A^*}} \exp \left(- \frac{Q_{A^*}}{kT} \right)$$

On peut donc, par cette méthode, calculer les coefficients d'autodiffusion D_{A^*} et D_{B^*} quand on connaît les coefficients de diffusion intrinsèques et le facteur thermodynamique α. Cependant les calculs sont plus compliqués que ceux proposés par la méthode décrite au paragraphe IX.

- CONCLUSIONS

Nous avons montré que :

1°) l'effet du "vent de lacunes" peut être décrit en termes de facteurs de corrélation. Ainsi le "vent de lacunes" sur l'espèce a se traduit par une corrélation des sauts lacunaires avec l'espèce b et réciproquement.

2°) l'expression générale du flux (équation 1.189) est valable pour toutes les espèces marquées ou non marquées.

3°) les hypothèses de départ de la théorie de MANNING permettent de réduire à quatre les coefficients phénoménologiques indépendants qui apparaissent dans la théorie phénoménologique, on peut ainsi les calculer.

4°) les énergies d'activation relatives aux coefficients de diffusion intrinsèques sont très simplement reliées aux enthalpies d'activation des sauts atomiques.

5°) toute la diffusion chimique dans un système binaire a b peut être analysée si l'on connaît, en fonction de la concentration, soit le facteur thermodynamique et les coefficients d'autodiffusion (théorie de MANNING), soit le facteur thermodynamique et les coefficients de diffusion intrinsèques (notre théorie).

CHAPITRE III

DIAGRAMME DE PHASES FER-PALLADIUM ET EXAMEN MICROGRAPHIQUE DES ALLIAGES

I - DIAGRAMME DE PHASES FER-PALLADIUM (figure 2)

Ce système a été étudié par GRIGORJEW / 45 /, FALLOT / 46 / / 47 /, HULTGREN et ZAPFFE / 48 / / 49 / et RAUB / 50 /.

Les points de fusion du fer et du palladium sont très voisins (1 534°C pour le fer, 1 552°C pour le palladium). Le liquidus présente un minimum à une concentration de 50 at. °/₀ en fer environ et à une température de 1 300°C. La solution solide continue γ entre le fer γ et le palladium est de structure c.f.c. C'est dans cette phase à des températures comprises entre 1 100 et 1 250°C que nous ferons nos mesures de coefficients de diffusion.

II - EXAMEN DES ALLIAGES

Après polissage mécanique au papier abrasif et au diamant, les échantillons sont attaqués chimiquement dans un bain de NITAL à 15 °/₀ en volume d'acide nitrique ou "thermiquement" / 51, 52 / par recuit d'une heure à 1 000°C sous un vide de 2×10^{-6} Torr puis de 10 minutes sous vide primaire.

Les figures 3 à 5 donnent les micrographies après attaque thermique du fer, du palladium et des alliages dont la concentration varie de 10 à 90 at. °/₀ en fer. Ces alliages sont tous monophasés à température ambiante, sauf les alliages n° 8 (80, 9 at. °/₀ en fer) et n° 9 (90 at. °/₀ en fer) sur lesquels on observe d'ailleurs une structure de type martensitique (figure 5).

CHAPITRE IV

METHODE DE MESURE DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

Dans ce chapitre sont décrites les différentes méthodes d'analyse utilisées au cours de cette étude pour la mesure des coefficients de diffusion. Trois types de coefficients sont mesurés :

1 - les coefficients de diffusion chimique

2 - les coefficients de diffusion intrinsèques

3 - les coefficients de diffusion des traceurs dans les alliages homogènes

D'autre part, nous avons étudié la diffusion de ces mêmes traceurs dans un gradient de concentration.

I - DIFFUSION CHIMIQUE ET EFFET KIRKENDALL

Les coefficients de diffusion chimique et les coefficients de diffusion intrinsèques sont mesurés sur des couples réalisés à partir de fer pur et de palladium pur ou d'alliages Fe-Pd de compositions différentes. L'interface de collage est repéré par des fils de tungstène. Les courbes concentration-pénétration sont établies par microanalyse X .

1°- Calcul des coefficients de diffusion chimique

Dans le domaine de température étudié (1 100 - 1 250°C) le système Fe-Pd forme une solution solide continue où la variation du volume molaire avec la concentration est importante :

$$V_{m\,Fe} = 6,9 \ cm^3/mole$$
$$V_{m\,Pd} = 8,86 \ cm^3/mole$$

Pour calculer le coefficient de diffusion chimique nous utilisons donc la formule (1.40) démontrée au Chapitre I, qui tient compte de cette variation du volume molaire avec la concentration.

Sur trois couples :

- fer pur contre palladium pur (Fe/Pd)
- fer pur contre alliage Fe-Pd à 30 at. °/₀ en fer (Fe/Fe Pd 30)
- palladium pur contre alliage Fe Pd à 60 at. °/₀ en fer (Pd/Fe Pd 60)

recuits à 1 250°C nous avons calculé les coefficients de diffusion suivant deux méthodes :

- l'une, en utilisant l'équation (1. 39) programmée au FORTRAN (Programme dit MATANO-W).

- l'autre, en appliquant la méthode classique de MATANO, c'est-à-dire sans tenir compte de la variation de volume molaire avec la concentration. Dans les tableaux I, II et III, et sur la figure 6, nous comparons les valeurs de D_M, coefficients de diffusion chimique obtenus par la méthode de MATANO à celles de D coefficients de diffusion chimique corrigée de la variation de volume molaire.

Nous constatons que les D_M et D présentent un écart maximum de 15 °/₀ sur le couple Fe/Pd du côté riche en fer, région où le paramètre cristallin varie fortement du fait du gradient de concentration élevé. Pour des teneurs en fer plus faibles (< 65 °/₀) la correction à apporter est inférieure à 4 °/₀ . Sur les deux couples incrémentaux elle est évidemment plus petite, inférieure à 12 °/₀ .

2°- Calcul des coefficients de diffusion intrinsèques

Pour déterminer les coefficients de diffusion intrinsèques nous devons connaître la position du plan de KIRKENDALL (plan initial de soudure repéré par des fils inertes) et celle du plan de MATANO sur la courbe concentration pénétration. Deux méthodes de calcul peuvent être employées :

a) Méthode de DARKEN

Nous utilisons les deux équations classiques de DARKEN reformulées au Chapitre I pour des systèmes à volume molaire variable :

$$D = d'_a N_b + d'_b N_a \qquad (1,102)$$

et

$$v = (d'_a - d'_b) \frac{\partial N_a}{\partial x} \qquad (1,107)$$

La vitesse de déplacement des repères v est égale à $x_k / 2t$, t étant la durée du recuit de diffusion et x_k le déplacement des fils par rapport au plan de MATANO utilisé comme repère géométrique fixe au cours du traitement de diffusion .

D est le coefficient de diffusion chimique, corrigé de la variation de volume molaire, à la concentration du plan de KIRKENDALL

N_a et N_b sont les fractions atomiques des deux éléments dans le plan de KIRKENDALL

$\partial N_a / \partial x$ est le gradient de concentration mesuré sur la courbe concentration-pénétration au plan des fils.

b) Méthode de HEUMANN

On utilise l'équation (1,102) combinée aux relations suivantes :

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{A}{B} \quad \text{dans le cas des couples Fe/Pd} \qquad (4.1)$$

et

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{(A + C)}{(B - D)} \quad \text{dans le cas des couples incrémentaux} \qquad (4.2)$$

A, B, C et D s'évaluent graphiquement sur les courbes concentration-pénétration (figure 7), ε est la distance entre le plan de MATANO et le plan des fils et N_a^+ et N_a^- sont les concentrations au temps $t = o$ des deux alliages qui constituent le couple incrémental.

Ces relations établies par HEUMAN / 53 /, RUTH et POWELL / 54 / et CORNET / 29 / utilisent le fait que le plan de KIRKENDALL est à concentration constante. Ceci a d'ailleurs été démontré à partir des équations de DARKEN par J.F. CORNET / 29 /.

Ces mesures d'aires et de déplacements de fils doivent se faire sur les courbes concentration-pénétration "corrigées" de la variation du volume molaire de la solution solide et non pas directement sur les courbes concentration-pénétration obtenues par microanalyse X . Ces courbes "corrigées" sont tracées avec le programme dit MATANO - 1 / 28 / en utilisant les

coefficients de diffusion chimique D calculées avec la formule (1.40) c'est-à-dire en tenant compte de la variation de volume molaire. Sur la figure 8 nous avons porté la courbe "corrigée" ainsi obtenue et la courbe lissée expérimentale d'un couple Fe/Pd recuit à 1 250°C. On constate qu'elles sont presque superposables.

Sur les trois couples :

- Fe / Pd
- Fe / Fe Pd 30
- Pd / Fe Pd 60

recuits à 1 250°C on a calculé les coefficients de diffusion intrinsèques d'_a et d'_b par les méthodes de HEUMAN et de DARKEN, soit sur la courbe expérimentale, soit sur la courbe corrigée (tableau IV). Les écarts sont faibles pour les coefficients de diffusion intrinsèques, 2 °/₀ au maximum, plus importants pour les déplacements du plan de KIRKENDALL, 8 °/₀ au maximum.

II - DIFFUSION DES TRACEURS DANS LES ALLIAGES

Pour étudier la diffusion des traceurs Fe^* et Pd^* dans le fer pur, le palladium pur et les alliages Fe Pd, on utilise la méthode du film mince : on dépose sur la surface d'un échantillon semi-infini une fine couche de l'indicateur radioactif A^*. Le support est soit le métal A , soit le métal B , soit un alliage AB.

La diffusion n'a lieu que dans une seule direction normale à la surface de dépôt, la seconde équation de FICK s'écrit donc :

$$\frac{\partial n_{A^*}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{A^*} \frac{\partial n_{A^*}}{\partial x} \qquad (4.3)$$

où n_{A^*} est le nombre d'atomes par unité de volume de l'élément marqué A^* à la distance x de la surface de l'échantillon

t est la durée du recuit de diffusion

D_{A^*} est le coefficient de diffusion du radiotraceur A^* dans les métaux purs A ou B, ou dans l'alliage AB.

La concentration en radiotraceurs A^* étant très faible dans l'échantillon on admet que la dilution est infinie et que le coefficient de diffusion D_{A^*} est constant.

On peut donc écrire que :

$$\frac{\partial n_{A^*}}{\partial t} = D_{A^*} \frac{\partial^2 n_{A^*}}{\partial x^2} \qquad (4.4)$$

Avec les conditions aux limites suivantes :

- au temps $t = o$ et pour $x = o$ $\quad n_{A^*} = Q$

où Q est la quantité de traceur A^* déposée par unité de surface

- au temps $t > o$ $\quad \int_{-\infty}^{o} n_{A^*} \, dx = Q$

l'équation (4.4) a pour solution :

$$n_{A^*}(x,t) = \frac{Q}{\sqrt{\pi D_{A^*} t}} \exp\left(\frac{-x^2}{4 D_{A^*} t}\right) \qquad (4.5)$$

La répartition $n_{A^*}(x,t)$ de l'isotope radioactif dans l'échantillon est étudiée par la méthode des sectionnements. Elle consiste à abraser l'échantillon parallèlement à la surface de dépôt et à mesurer en fonction de x soit l'activité de la couche enlevée (méthode des copeaux), soit l'activité résiduelle de l'échantillon (méthode de GRUZIN).

1°- Méthode des copeaux / 55 /

Après chaque abrasion on récupère les copeaux et on mesure leur activité I . La variation de l'activité des sections en fonction de la profondeur permet de déterminer le coefficient de diffusion. On porte sur du papier semi-logarithmique le rapport I/e (I , activité d'une couche d'épaisseur e) en fonction de x^2. La pente a de la droite ainsi obtenue est égale à $1 / 4 D_{A*} t$.

En effet, d'après l'équation (4.5) :

$$\log n_{A*}(x,t) = K - x^2 / 4 D_A* t \qquad (4.6)$$

Or l'activité spécifique I / e est proportionnelle à la concentration moyenne $n_{A*}(x,t)$ du traceur dans la couche enlevée. Donc

$$\log I / e = K' - x^2 / 4 D_A* t \qquad (4.7)$$

Cette méthode est applicable aux traceurs qui émettent des rayonnements de forte énergie (cas du fer 59). Pour des rayonnements d'énergie plus faible (cas du palladium 103) on peut craindre une absorption parasite.

Nous avons fait un programme FORTRAN qui résoud l'équation (4.7) et applique la méthode des moindres carrés au calcul de la pente a .

2°- Méthode de GRUZIN / 56 /

L'échantillon est abrasé jusqu'à l'abscisse x_n et on mesure l'intensité I_n du traceur contenu dans le reste de l'échantillon.

Si l'on admet que le rayonnement du traceur est absorbé exponentiellement dans l'échantillon avec le coefficient d'absorption linéaire μ on peut écrire :

$$I_n = k \int_{x_n}^{\infty} n_{A*}(x_n, t) \exp [- \mu (x - x_n)] dx \qquad (4.8)$$

En dérivant par rapport à x_n, on a :

$$\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \frac{K Q}{2 \sqrt{\pi D_{A*} t}} \exp \left[\frac{- x_n^2}{4 D_{A*} t} \right] \qquad (4.9)$$

Plusieurs cas sont à envisager :

a) Cas d'un rayonnement de faible énergie (μ élevé)

L'équation (4.9) se réduit alors à :

$$\mu I_n = \frac{K Q}{2 \sqrt{\pi D_{A*} t}} \exp \left(\frac{- x_n^2}{4 D_{A*} t} \right) \qquad (4.10)$$

puisqu'on a $\mu I_n >> \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$

Soit $\log I_n = K' - \frac{x_n^2}{4 D_{A*} t}$

Il suffit donc de porter $\log I_n$ en fonction de x_n^2, la pente de la droite ainsi obtenue étant égale à $1 / 4 D_{A*} t$. Il n'est même pas nécessaire de connaître le coefficient d'absorption μ pour déterminer D_{A*}.

b) Cas d'un rayonnement de forte énergie (μ faible)

On a $\frac{\partial I_n}{\partial x_n} >> \mu I_n$, l'équation (4.9) se réduit à :

$$\frac{\partial I_n}{\partial x_n} = \frac{KQ}{2\sqrt{\pi D_A^* t}} \exp\left(\frac{-x_n^2}{4 D_A^* t}\right) \qquad (4.11)$$

soit $$I_n = K' Q.\mathrm{erfc}\left(\frac{x_n}{2\sqrt{D_A^* t}}\right) \qquad (4.12)$$

ou $$\frac{I_n}{K'Q} = \frac{I_n}{A_o} = \mathrm{erfc}\left(\frac{x_n}{2\sqrt{D_A^* t}}\right) \qquad (4.13)$$

I_o étant l'activité de l'échantillon avant la première abrasion.

On porte donc I_n/I_o sur du papier gausso-arithmétique en fonction de x_n , la pente de la droite ainsi obtenue conduit à $\frac{1}{2\sqrt{D_A^* t}}$.

Cette méthode présente un inconvénient : elle nécessite la connaissance de I_o .

c) Méthode de GRUZIN généralisée / 57 /

Sur la courbe $I_n = f(x_n)$ on mesure les tangentes $\frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ puis on porte la quantité $\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$, premier membre de l'équation (4.9) sur du papier logarithmique en fonction de x_n^2. La pente de la droite ainsi obtenue conduit à $-\frac{1}{4 D_A^* t}$.

Cette méthode est celle que nous utiliserons pour étudier la diffusion du palladium 103 dont l'énergie du rayonnement analysé est de 20 KeV.

Elle nécessite la connaissance du coefficient d'absorption μ que nous serons donc amenés à mesurer (Chapitre V, paragraphe VI. 2).

Nous avons fait un programme FORTRAN pour établir la courbe $\text{Log}\left(\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}\right)$ en fonction de x_n^2 et calculer le coefficient de diffusion correspondant.

III - DIFFUSION DES TRACEURS DANS UN GRADIENT DE CONCENTRATION

Pour étudier la diffusion des traceurs dans un gradient de concentration, une couche mince d'un ou plusieurs radioisotopes est déposée à l'interface de soudure d'un couple de diffusion chimique. On fait également un dépôt d'oxyde de hafnium radioactif inerte vis-à-vis des matériaux qui constituent le couple. Il servira à repérer le plan de soudure ou plan de KIRKENDALL après le traitement de diffusion.

Pour suivre la répartition des traceurs Fe^* ou Pd^* dans l'échantillon après le recuit de diffusion le couple est sectionné parallèlement au plan de soudure, puis on mesure soit l'activité de la couche enlevée (Fe^{59}) soit l'activité résiduelle de l'échantillon (Pd^{103}). Après chaque abrasion la microanalyse X permet de mesurer la concentration à la surface de l'échantillon. On en déduit la densité moyenne de la couche enlevée et connaissant la perte de poids de l'échantillon, l'épaisseur de cette couche.

Il est donc possible de tracer pour chaque échantillon :

- la courbe concentration-pénétration obtenue par microanalyse X.
- la courbe activité-pénétration du fer 59.
- la courbe $\left(\mu I - \frac{\partial I}{\partial x_n}\right)$ en fonction de la pénétration de palladium 103. Nous verrons que le coefficient d'absorption μ du palladium 103 peut être considéré comme constant dans les alliages Fe Pd.

La position du plan de MATANO et celle du plan de KIRKENDALL sont portées sur ces courbes.

La distance $(\bar{X}_i)_{exp}$ mesurée entre le centre de gravité de la courbe activité-pénétration du traceur i^* et le plan de KIRKENDALL peut être assimilée au déplacement moyen $(\bar{X}_i)_{théor}$ des atomes qui se trouvent initialement dans ce plan, moyennant certaines corrections que nous allons expliciter.

Le parcours moyen d'un atome a (A ou A^*) est donné par l'équation (2.21) :

$$< X_A >_{inst} = (2 B d^{-1} D_{A^*} + \frac{\partial D_{A^*}}{\partial x} - D_{A^*} \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial x}) \Delta t \qquad (2.21)$$

où Δt est très petit, $<X>_{inst}$ est en fait un parcours moyen instantané.

Au bout du temps t , le déplacement moyen $< \bar{X}_A >_t$ sera :

$$<\bar{X}_A>_t = \int_o^t \frac{< X_A >_{inst}}{\Delta t} dt \qquad (4.14)$$

l'équation (2.21) peut s'écrire :

$$< \bar{X}_A >_{inst} = (2 \bar{B} D_{A^*} + \frac{\partial D_{A^*}}{\partial N_a} - D_{A^*} \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial N_a}) \frac{\partial N_a}{\partial x} \Delta t \qquad (4.15)$$

où $$\bar{B} = \frac{B d^{-1}}{\partial N_a / \partial x} \qquad (4.16)$$

soit avec l'équation (2.23) :

$$\bar{B} = \frac{-(D_{A^*} - D_{B^*})}{M_o (D_{A^*} N_a + D_{B^*} N_B)} \alpha \qquad (4.17)$$

Le premier terme de l'équation (4.15) ne dépend que de la concentration. Avec $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ on a :

$$\frac{\partial N_a}{\partial x} = \frac{\partial N_a}{\partial \lambda} t^{-1/2}$$

Soit pour l'équation (4.14) :

$$\langle \bar{X}_A \rangle_t = (2 \bar{B} D_{A^*} + \frac{\partial D_{A^*}}{\partial N_a} - D_{A^*} \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial N_a}) \frac{\partial N_a}{\partial \lambda} \int_o^t t^{-1/2} dt \qquad (4.18)$$

$$\langle \bar{X}_A \rangle_t = 2t (2 \bar{B} D_{A^*} + \frac{\partial D_{A^*}}{\partial N_a} - D_{A^*} \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial N_a}) (\frac{\partial N_a}{\partial x})_{t=t} \qquad (4.19)$$

Le terme $\langle \bar{X}_A \rangle_t$ doit être mesuré par rapport au plan de KIRKENDALL. Il correspond au déplacement moyen d'un atome A ou A* a une concentration n_a. Pour obtenir le déplacement moyen $(\bar{X}_A)_{theor}$ de la courbe concentration-distance du traceur au bout du temps t il faut donc sommer les contributions $\langle \bar{X}_A \rangle_t$ de tous les atomes marqués à toutes concentrations. Soit :

$$(\bar{X}_A)_{theor} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} n_{A^*} \langle \bar{X}_A \rangle_t \, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{A^*} \, dx} \qquad (4.20)$$

Si $(\bar{X}_A)_{theor}$ est mesuré par rapport au plan de MATANO on a en tenant compte de l'équation (4.19) :

$$(\bar{X}_A)_{theor} = \frac{2t \int_{-\infty}^{\infty} n_{A^*} (2 \bar{B} D_{A^*} + \frac{\partial D_{A^*}}{\partial N_a} - D_{A^*} \frac{\partial \log \gamma_a}{\partial N_a}) \frac{\partial N_a}{\partial x} \, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{A^*} \, dx} + x_k \qquad (4.21)$$

où x_k est la distance entre le plan de MATANO et le plan de KIRKENDALL.

Cependant le déplacement expérimental $(\bar{X}_A)_{exp}$ mesuré entre le centre de gravité de la courbe concentration-distance du traceur $n_{A*} = n_{A*}(x)$ et le plan de KIRKENDALL tel que

$$(\bar{X}_A)_{exp} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} n_{A*}\, x\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{A*}\, dx} \qquad (4.22)$$

ne correspond pas exactement au $(\bar{X}_A)_{theor}$ calculé par l'équation (4.21). En effet, comme le montrent MEYER et SLIFKIN / 58 / il faut tenir compte de la distorsion du réseau $(\bar{X}_A)_{dist}$ due à l'effet KIRKENDALL telle que :

$$(\bar{X}_A)_{exp} = (\bar{X}_A)_{theor} + (\bar{X}_A)_{dist} \qquad (4.23)$$

avec

$$(\bar{X}_A)_{dist} = \frac{2t \int_{-\infty}^{\infty} n_{i*} (D_{A*} - D_{B*})\, \alpha\, \frac{1}{f_o}\, \frac{\partial N_a}{\partial x}\, dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{i*}\, dx} \qquad (4.24)$$

MANNING / 59 / évalue $(\bar{X}_A)_{dist}$ à $\frac{1}{5} x_k$. Nous verrons au Chapitre VI que dans le système Fe Pd $(\bar{X}_A)_{dist}$ peut prendre des valeurs beaucoup plus importantes.

CHAPITRE V

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre sont décrites les différentes techniques utilisées dans nos expériences de diffusion depuis la préparation de nos échantillons jusqu'à l'analyse des courbes concentration-pénétration.

I - METAUX UTILISES

Neuf alliages (numérotés de 1 à 9) ont été élaborés sous forme de barreaux de 6,5 mm de diamètre par la Material Research Corporation à partir de fer et de palladium de haute pureté.

Les teneurs en impuretés mesurées par analyses spectrographique sont les suivantes :

	C	N	O	B	Na	Al	Si	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Pd	50	5	15	78	4	6	150	15	<11	2	130		5	5
Fer	30	<3	78	-	<5	<10	35	< 5	10	20	-	10	10	40

	Zn	Mo	Ru	Rh	Ag	Cd	Sn	Sb	Te	Os	Tr
Pd	<20	5	< 5	15	10	-	15	-	-	-	<10
Fer	<10	< 50	-	-	-	-	<40	-	-	-	-

	Pt	Au	Pb	Bi	H	Be	P	S	W	Z
Pd	150	10	-	-	-	-	-	-	-	-
Fer	-	-	<10	-	< 2	<5	20	30	<10	<10

Ces alliages sont tronçonnés en pastilles de 4 mm d'épaisseur puis recuits sous un vide de 2×10^{-6} Torr pendant deux jours à 1 100°C.

Dans le tableau V nous avons porté les concentrations des différents alliages. Les $C_{o_{Fe}}$ et les $C_{o_{Pd}}$ sont les moyennes des fractions atomiques obtenues par microanalyse X , C_1 et C_2 sont les dosages faits par analyse chimique à la Material Research Corporation et au Département de Chimie du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses. Ces différentes mesures sont en bon accord, elles présentent un écart maximum de 3 °/₀ . L'homogénéité des pastilles a été contrôlée par dosage à la microsonde de chacune des faces en de nombreux points.

II - TRAITEMENTS THERMIQUES

Les recuits d'homogénéisation, de grossissement de grains et de diffusion sont faits sous vide dynamique de 1 à 2×10^{-6} Torr pendant deux à cinq jours. Les échantillons sont placés dans des godets en alumine ou dans des porte-échantillons également en alumine spécialement conçus pour pouvoir traiter jusqu'à six échantillons à la fois tout en évitant les effets d'une mauvaise répartition de la chaleur. Dans le cas des expériences d'autodiffusion on met la face active de l'échantillon au contact de l'alumine. Ceci évite l'évaporation du dépôt et la contamination du four.

La température est mesurée par trois thermocouples platine-platine-rhodium à 10 °/₀ placés contre les godets d'alumine contenant les échantillons ou par un seul thermocouple situé à l'intérieur du porte-échantillon. Ces thermocouples sont contrôlés avant chaque manipulation par comparaison avec des thermocouples neufs étalonnés au point de fusion de l'argent à $\pm$ 1°C par la maison SODERN. Pour éviter leur vieillissement prématuré nous les gainons d'une tige d'alumine, ce qui a porté leur durée de vie de 200 heures environ à plus d'une année. Nous estimons à $\pm$ 2°C la précision sur la mesure de nos températures.

Etant donnée la durée de nos recuits (deux à cinq jours) nous ne tenons pas compte des temps de montée en température et de refroidissement du four. L'erreur ainsi commise sur le temps de traitement est inférieure à 1 °/₀ .

III - PREPARATION DES COUPLES DE DIFFUSION

Les couples de diffusion pour l'étude de la diffusion chimique, de l'effet KIRKENDALL et de la diffusion des traceurs dans un gradient de concentration sont réalisés à partir de pastilles des métaux purs ou d'alliages à concentration variable (couples incrémentaux).

Après recuit et polissage mécanique les pastilles sont soudées dans des presses du type ADDA / 60 / par recuit sous vide d'une heure à 700°C.

Avant le collage on place dans le plan de soudure des fils de tungstène de 13 μ de diamètre, ces fils doivent être inertes vis-à-vis des matériaux qui constituent le couple de diffusion pour servir de repères au plan de KIRKENDALL. Pour l'étude de la diffusion des traceurs dans un gradient de concentration, les repères utilisés sont des particules d'oxyde de hafnium radioactif, isotope 181. Après le collage les couples sont passés au tour pour obtenir un cylindre d'axe perpendiculaire au plan de soudure. On élimine ainsi les traces d'isotopes radioactifs déposées sur les faces latérales des pastilles.

- Problèmes des repères

Nos recuits de diffusion étant effectués à des températures élevées (jusqu'à 1 250°C) nous avons eu bien des problèmes quant au choix des repères inertes nécessaires au repérage du plan de KIRKENDALL et de la lame qui, placée au plan de soudure, devrait empêcher la diffusion de se produire sur une partie du couple et par conséquent, servir de repère fixe.

De multiples essais ont été faits. Tout d'abord avec des fils de sillimanite . Après des recuits de diffusion à des températures supérieures à 1 100°C on ne retrouve ces fils ni micrographiquement, ni même à la microsonde. Nous avons testé successivement et sans succès différents oxydes : alumine, zircone, oxyde de thorium puis le nitrure de bore (N_3B_5). Ce sont finalement les fils de tungstène qui résistent le mieux, mais on ne les retrouve que lorsque le plan de KIRKENDALL est à une concentration comprise entre 30 et 60 at. °/₀ en fer. En dehors de ces limites, ils se dissolvent. Nous avons donc été obligés de nous limiter à cette gamme de concentration pour l'étude de l'effet KIRKENDALL.

Le problème de la lame n'a pu non plus être résolu. Nous avons constaté en effet qu'une feuille de tungstène de 20 μ placée au plan de soudure du couple et de surface inférieure à celle des pastilles n'était pas une barrière à la diffusion au système Fe-Pd. La figure 9 montre la micrographie obtenue par attaque thermique d'un couple Fe/Pd recuit 54 h 30' à 1 200°C. Une lame de tungstène avait été placée sur toute la section du couple. Les figures 10 A et 10B sont les courbes concentration-distance obtenues par microanalyse X en dosant le fer et le palladium. L'enregistrement est fait perpendiculairement au plan de soudure, donc en traversant la lame. On remarque tout d'abord que la présence de cette lame de tungstène ne semble pas perturber la diffusion. On voit également qu'elle ne contient ni fer ni palladium. La température du recuit étant très faible par rapport au point de fusion du W , on peut penser que le fer et le palladium ne diffusent pas à travers la lame mais qu'ils diffusent superficiellement le long des interfaces Fe W et Pd W.

Les lames de tungstène ne peuvent donc être utilisées comme repère fixe au cours du traitement de diffusion. C'est donc finalement le plan de MATANO que nous avons été obligés de prendre comme plan repère pour nos mesures d'effet KIRKENDALL.

V - DEPOTS RADIOACTIFS

Les traceurs utilisés dans nos expériences sont le fer 59, le palladium 103 et le hafnium 181, tous trois émetteurs γ . Ils sont fournis par le Service des Radioéléments de Saclay.

Le fer 59 et le palladium 103 sont déposés par électrolyse sur les faces polies mécaniquement des pastilles.

Pour le fer nous avons adopté la méthode décrite par BUFFINGTON / 61 /. Le fer radioactif, sous forme de chlorure est mélangé à une solution aqueuse d'oxalate d'ammonium saturé. La concentration en fer actif est d'environ 1 mg/l. L'anode est en platine. Afin d'éviter le dépôt de fer sur les parois latérales de l'échantillon celui-ci est recouvert de papier adhésif. La densité de courant est de 0, 5 à 1 amp/cm^2. Le temps dépôt varie de 10 à 30 minutes suivant l'activité de la solution.

Le palladium 103 est déposé par électrolyse suivant la méthode de PETERSON / 62 /. Le bain utilisé est constitué :

- d'une solution chlorhydrique active de Pd 103
- d'eau distillée (60 cc)
- d'oxalate d'ammonium à saturation
- d'acide chlorhydrique : 2 cc.

La densité de courant est de 0, 2 A/cm^2 et le temps de dépôt de 15 à 30 minutes.

Pour les expériences de diffusion de traceur dans un gradient de concentration on dépose l'oxyde de hafnium 181 sur la pastille d'alliage ou de métal le moins oxydable, c'est-à-dire le palladium ou l'alliage le plus riche en palladium, le fer 59 et le palladium 103 sont déposés sur l'autre

pastille. Pour le hafnium 181 nous utilisons la méthode suivante : une goutte de la solution chlorhydrique active de hafnium 181 est mise sur la pastille, on ajoute une goutte d'eau oxygénée ce qui fait précipiter l'oxyde de hafnium 181. Après évaporation les deux pastilles sont soudées.

V - SECTIONNEMENTS

Nous avons vu au Chapitre IV que la répartition des traceurs dans les échantillons était étudiée par la méthode de sectionnement.

1 - Autodiffusion et diffusion des traceurs dans les alliages

Après le recuit de diffusion le diamètre des échantillons est réduit au tour de 1 mm environ pour diminuer les effets de surface.

Des couches successives sont enlevées parallèlement à la surface de dépôt avec la machine à abraser (système C.E.A.) / 63 / de la manière suivante : L'échantillon est soudé à l'étain sur un porte-échantillon en laiton. Deux vis micrométriques permettent de régler optiquement le parallélisme entre la surface de dépôt et la table de polissage. La surface abrasive est du papier émeri 600 auto-collant. Au cours de la première abrasion on rectifie le parallélisme entre le support abrasif et la surface de l'échantillon préalablement peinte en noir. Le parallélisme et l'homogénéité de la diffusion sont contrôlés par autoradiographie au cours de la manipulation.

L'épaisseur de la couche enlevée e se déduit de la perte de poids de l'échantillon ΔP , de sa densité D_e et de son diamètre D_i par la formule suivante :

$$e = \frac{4}{\pi \cdot D_i^2 \cdot D_e} \cdot \Delta P = F \cdot \Delta P \qquad (5.1)$$

Les pesées sont faites avec une balance Sartorius au 100 000ème. La précision est évaluée à $\pm$ 1 °/$_{\circ}$ ($\pm$ 3 x 10^{-5} g sur des pesées de 300 x 10^{-5} g environ).

Les diamètres des échantillons sont mesurés avec un micromètre au 1/10 000ème. La précision sur ces diamètres est évaluées à $\pm$ 1,2 °/$_{\circ\circ}$ ($\pm$ 3 μ sur des diamètres de 0,5 cm environ), ce qui est donc très satisfaisant. Les densités sont mesurées par poussée d'Archimède dans le monobromobenzène. L'erreur est de $\pm$ 1 °/$_{\circ\circ}$, ce qui est donc également négligeable.

La source d'erreur la plus importante sur la mesure des épaisseurs des couches enlevées est donc la pesée des échantillons et on a donc :

$$\frac{\Delta e}{e} = \pm 1\ °/_{\circ}$$

Quand les échantillons sont analysés par la méthode des copeaux on récupère le papier abrasif en l'enroulant sur lui-même. Puis il est placé dans un conteneur en plastique dont on mesurera l'activité. Quand on applique la méthode de GRUZIN c'est l'activité résiduelle de l'échantillon que l'on mesure. Celle-ci est donc comptée après chaque abrasion. La reproductibilité de la géométrie des comptages est assurée par des diaphragmes en plomb placés sur le détecteur.

2 - Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

Dans ce cas la difficulté est de sectionner l'échantillon parallèlement à l'interface de collage.

Le couple est soudé à l'étain sur le porte-échantillon de la machine à abraser. L'ensemble échantillon- porte échantillon est ensuite monté sur un tour pneumatique de précision et le diamètre du couple réduit

de 1 mm environ pour éliminer la diffusion superficielle. La surface latérale du cylindre est ensuite polie au papier 600 et au diamant, puis attaquée chimiquement dans un bain de Nital à 15 °/₀ en volume d'acide nitrique. On révèle ainsi l'interface Fe α / solution solide Fe Pd dans le cas ou le couple de diffusion est constitué d'une pastille de fer pur collée à un alliage Fe Pd ou à du palladium pur. Cette interface qui représente le début de la zone de diffusion est parallèle au plan initial de soudure. Il nous servira donc de référence optique.

L'ensemble échantillon-porte échantillon est à nouveau monté sur le tour mais cette fois au moyen d'un mandrin à rotule orientable. Cette rotule permet alors de placer l'interface perpendiculairement à l'axe de rotation du tour. Nous disposons pour ceci d'un microscope monté sur le banc du tour. Une fois l'alignement fait, l'échantillon est à nouveau tourné sur sa génératrice et rectifié sur la face plane qui devient ainsi perpendiculaire au front de diffusion. Les abrasions se font ensuite sur la machine à abraser suivant la méthode décrite précédemment.

VI - COMPTAGES γ

La chaîne de comptage est constituée d'un détecteur à scintillation en iodure de sodium dopé au thallium, d'un tube photomultiplicateur alimenté par une haute tension stabilisée de 1 000 volts, d'un préamplificateur et d'un analyseur 400 canaux type SA 40 B.

1°- Comptage du Fer 59

Le Fer 59 est un émetteur γ de période 45 jours dont le spectre présente deux pics à 1,10 et 1,29 MeV. Pour l'analyse du spectre on sélectionne une bande d'énergie AB englobant les deux pics (figure 11). On retranche à chaque comptage le bruit de fond, c'est-à-dire le nombre de coups comptés dans la bande AB quand aucune source n'est placée sur le détecteur.

Un échantillon recuit à 1 200°C a été analysé en faisant les comptages de quatre façons différentes pour voir l'influence de ces diverses méthodes sur la mesure des coefficients d'autodiffusion.

Méthode 1 : On choisit une bande d'énergie centrée sur le pic de 1,10 MeV et on retranche le bruit de fond. Ceci conduit à un $D_{Fe^*} = 5,5 \cdot 10^{-11}$ cm^2/sec.

Méthode 2 : La bande d'énergie choisie englobe les deux pics (bande AB) et on retranche le bruit de fond. On obtient un $D_{Fe^*} = 5,7 \cdot 10^{-11}$ cm^2/s.

Méthode 3 : On compte sur la même bande d'énergie AB, mais on retranche le bruit de fond et le fond continu correspondant au trapèze ABCD. On a alors $D_{Fe^*} = 5,8 \cdot 10^{-11}$ cm^2/sec.

Méthode 4 : La bande d'énergie est centrée sur le premier pic, on retranche le bruit de fond et le trapèze ABCD. $D_{Fe^*} = 5,65 \cdot 10^{-11}$ cm^2/sec.

L'écart maximum entre ces différentes mesures est donc de 5 °/₀ ; il est de 2 °/₀ seulement quand on utilise la bande d'énergie AB suivant qu'on retranche ou non le trapèze ABCD. Dans nos expériences nous n'effectuerons donc pas cette correction, nous nous contenterons de retrancher le bruit de fond.

La période du fer 59 étant de 45 jours et nos analyses durant deux jours au maximum, nous ne ferons pas de correction de décroissance.

Le rayonnement γ analysé, de forte énergie (1,10 KeV) est très peu absorbé :

μ dans le fer $< 0,26$ cm^{-1} / 64 /

μ dans le palladium $< 0,8$ cm^{-1}

On pourra donc utiliser la méthode des copeaux (comptage de l'activité de la couche enlevée) pour obtenir la courbe activité-pénétration.

2°- Comptage du Palladium 103

Le palladium 103 de période 17 jours émet un rayonnement γ de faible énergie : 20 keV. Nous avons vérifié que le pic que nous analysions était bien à 20 keV en comparant le spectre du palladium 103 au spectre d'americium 241 d'une source témoin. Ces spectres ont été obtenus avec un compteur proportionnel dont le pouvoir de résolution est supérieur à celui de la sonde que nous utilisons. Ils ont été photographiés (figure 13) et enregistrés canal par canal . Nous avons pu ainsi tracer une courbe d'étalonnage en portant en ordonnée les énergies connues des différents pics de l'américium et en abscisse le numéro du canal correspondant à chacun de ces pics (figure 10).

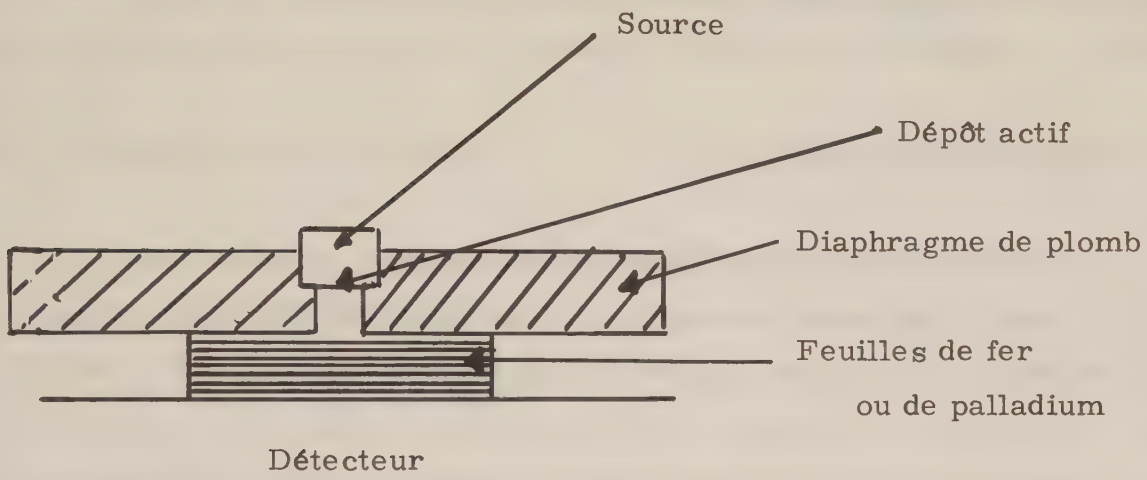
Spectre de l'Américium

Canal n°	Energies (KeV)
95	30 (Np^{237})
83	26,4
66	20,8
55	17,35
43	13,85

Le pic analysé du palladium se trouve sur le canal 63, ce qui correspond bien à une énergie de 20 keV.

Les comptages sont faits sur une bande d'énergie recouvrant tout le pic et à chaque comptage on retranche le bruit de fond.

Le rayonnement analysé, étant de faible énergie, sera très absorbé. Les coefficients d'absorption donnés par les tables / 64 / sont de 205 cm^{-1} dans le fer et de 219 cm^{-1} dans le palladium. Nous avons déterminé expérimentalement ces coefficients de la manière suivante : une pastille sur laquelle on a fait un dépôt électrolytique de palladium 103 sert de source et des feuilles de fer et de palladium, d'épaisseurs connues, sont interposées entre le détecteur et la source suivant le croquis ci-contre.



Les épaisseurs des feuilles de 30 μ environ sont mesurées au micromètre à $\pm$ 2 μ. Sur du papier semi-logarithmique on porte les activités correspondant aux différentes épaisseurs de filtres (figure 14). De la pente de la droite ainsi obtenue on déduit le coefficient d'absorption linéaire μ d'après la loi de BEER LAMBERT

$$I = k \exp(-\mu x) \qquad (5.2)$$

où I est l'activité et x la distance à travers laquelle est absorbé le rayonnement.

Nous trouvons :

μ dans le fer = 197 cm^{-1}

μ dans le palladium = 205 cm^{-1}

Pour obtenir les courbes activité-pénétration nous utiliserons la méthode de GRUZIN généralisée en prenant pour μ une valeur moyenne de 200 cm^{-1} quelque soit l'alliage Fe-Pd considéré.

La période du palladium 103 est relativement courte (17 jours). Il faut faire une correction de décroissance de l'activité quand l'analyse de l'échantillon dure plus d'une journée. En un jour l'activité décroît de 4,2 °/₀, en 4 jour de 18 °/₀. Sur les coefficients de diffusion l'effet de la décroissance est cependant relativement faible, moins de 1 °/₀ quand l'analyse est faite en une journée, 3 °/₀ quand elle est faite en 4 jours.

3°- Comptage du Hafnium 181

Le hafnium 181 est un émetteur γ de période 45 jours. Nous avons vu qu'il était utilisé pour repérer le plan de KIRKENDALL dans l'étude de la diffusion des traceurs dans un gradient de concentration.

Le spectre du hafnium 181 présente plusieurs pics, celui que nous analysons est à 57 keV. Il correspond à la raie de conversion K_α du Ta_{73} produit lors de la désintégration β du hafnium 181

$$Hf_{72}^{181} \longrightarrow Ta_{73}^{181} + \beta_{-1}^{0}$$

Mais on observe également un pic à 1 330 keV très voisin donc de celui à 1 200 keV du Fer 59 (figure 14 B). Lorsque nous aurons à doser simultanément le Fer 59 et le Hafnium 181 les dosages seront donc peu précis en raison de la superposition de ces deux raies d'émission. En fait ceci ne sera gênant qu'au voisinage du plan de KIRKENDALL puisque nous utilisons la méthode des copeaux pour déterminer la courbe activité-pénétration du fer et que le dépôt de hafnium 181 est éliminé en une ou deux abrasions.

Par contre pour les comptages en palladium 103 la présence de hafnium 181 nécessite une correction. Il n'y a pas de raie du Hf^{181} au voisinage du pic de 20 KeV du Pd^{103} mais on observe une très forte augmentation du fond continu. Cette augmentation est proportionnelle à l'activité du hafnium 181 mesurée avec le pic à 57 keV. Le facteur de proportionnalité k a été déterminé avec des sources de Hf^{181} d'activité variable ($k = 0,24$). Après chaque abrasion nous comptons l'activité résiduelle I_1 de l'échantillon sur le canal correspondant à une énergie de 20 KeV et l'activité I_2 sur le canal correspondant à une énergie de 57 keV. L'activité en palladium est alors égale à $I_1 - k I_2$.

VII - MESURE DES DENSITES

Nous avons vu que pour mesurer les épaisseurs des couches enlevées par abrasion il nous faut connaître avec précision les densités des différents échantillons. Elles sont mesurées par poussée d'Archimède dans le bromobenzène. Nous avons comparé les densités ainsi déterminées expérimentalement à celles calculées à partir des mesures de paramètres faites aux rayons X par RAUB / 50 / et par HULTGREN et ZAPFE / 49 / (figure 15) à température ambiante dans le domaine monophasé γ , c'est-à-dire dans une gamme de concentration allant de 0 à 70 at. °/₀ en fer (tableau VI, figure 13). Entre 70 et 100 at. °/₀ en fer la phase γ ne peut être retenue par trempe et on obtient des alliages biphasés $\alpha + \gamma$. On calcule les densités correspondantes par la formule :

$$d = 4 M / N V \qquad (5.3)$$

où d est la densité de l'alliage Fe Pd à la concentration N_A , M la masse molaire de l'alliage exprimée en grammes, V le volume de la maille et N le nombre d'Avogadro.

Sur la figure 16 et dans le tableau VII nous avons porté les densités ainsi calculées et la moyenne des densités mesurées sur chaque série d'alliages Fe Pd dont les concentrations déterminées à la microsonde sont données dans le tableau V. Ces résultats sont en bon accord.

VIII - MICROANALYSE X

1°- Spectres d'émission X du fer et du palladium

Les spectres d'émission X des raies caractéristiques K_{α_1}, K_{α_2} du fer et L_{α_1}, L_{β_1} du palladium ont été enregistrés à partir d'un alliage Fe Pd à 50 at. °/₀ en fer (alliage n° 5) (figure 17). Les dosages seront faits avec la raie K_{α_1} du fer et $L_{\alpha 1}$ du palladium sous une tension de 20 000 Volts.

2°- Calcul des facteurs correctifs

Si dans la microsonde on place comme anti-cathode un alliage A-B on montre en première approximation que la fraction massique de l'élément A dans AB est donnée par l'expression :

$$C_\theta = \frac{I_A^{AB} - IF_A^{AB}}{I_A^A - IF_A^A} \qquad (5.4)$$

où

I_A^{AB} est l'intensité de la raie d'émission X caractéristique de l'élément A dans l'alliage AB,

I_A^A est l'intensité de cette même raie dans le témoin A pur

IF_A^{AB} et IF_A^A sont les intensités des fonds continus de cette même raie mesurées sur l'échantillon AB et sur le témoin A pur dans les mêmes conditions que I_A^{AB} et I_A^A.

En fait, la proportionnalité entre l'émission et la concentration n'est pas rigoureuse et il faut effectuer certaines corrections :

1) Les électrons incidents sont ralentis et ont une probabilité de rétrodiffusion différente suivant la nature de l'anticathode, c'est le correction de numéro atomique.

2) Le rayonnement émis est absorbé différemment par l'élément A pur et par l'alliage AB, c'est la correction d'absorption.

3) Les atomes de A peuvent émettre des photons ne provenant pas de l'ionisation par un électron mais par un photon, c'est la correction de fluorescence. Cette dernière correction étant très faible dans la majorité des systèmes, nous n'en tiendrons pas compte dans nos expériences. De toute façon un choix judicieux des raies permet de s'y soustraire.

Soit C_o la fraction massique vraie, $C_{\theta'}$ la fraction massique corrigée de l'effet de numéro atomique, C_θ la fraction massique mesurée.

La marche des calculs est la suivante :

$$C_o \rightarrow C_{\theta'} \rightarrow C_\theta$$

a - Correction due à l'effet du numéro atomique

La formule suivante permet de passer de la concentration massique vraie C_{o_A} à la concentration corrigée de l'effet de numéro atomique C_{θ_A} / 65 / :

$$C_{\theta'_A} = \frac{1}{1 + \frac{C_{o_B}}{C_{o_A}} \cdot \frac{S_B}{S_A} \cdot \frac{1 - R_A \xi_A}{1 - R_B \xi_B}} \qquad (5.4)$$

où

S est le facteur correctif dû au ralentissement des électrons déduit de la loi de BETHE / 66 /

R est le coefficient de rétrodiffusion des électrons

ξ est la fraction des électrons rétrodiffusés perdus pour l'ionisation qui ressortent de l'anticathode avec une énergie supérieure à celle du niveau à exciter.

R est indépendant de l'énergie des électrons incidents, il n'est fonction que du numéro atomique de l'anticathode. Les coefficients R que nous avons utilisés sont ceux donnés par ARCHARD / 67 /. Le facteur ξ est déterminé graphiquement à partir des expériences de KULENKAMPFF / 68 / (figure 16).

b - Corrections d'absorption

La méthode de PHILIBERT / 69 / permet de passer de la concentration $C_{\theta'}$ corrigée de l'effet de numéro atomique à la concentration C_{θ} corrigée de l'effet de Z et de l'effet d'absorption :

$$C_{\theta_A} = C_{\theta'_A} \frac{f_{AB}(\chi^A_{AB})}{f_A(\chi^A_A)} \qquad (5.5)$$

avec

$$\chi^A_A = \left(\frac{\mu}{\rho}\right)^A_{\text{dans A}} \cdot \operatorname{cosec}\theta \qquad (5.6)$$

$$\chi^A_{AB} = C_{0_A}\, \chi^A_A + C_{0_B}\, \chi^A_B \qquad (5.7)$$

où $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)^A_{\text{dans A}}$ est le coefficient d'absorption massique de la raie A dans l'élément A et θ l'angle d'émergence du rayonnement χ analysé (il est imposé par le spectromètre).

La fonction $f(\chi)$ est déterminée analytiquement :

$$f(\chi) = \frac{1}{(1 + \frac{\chi}{\sigma})\ (1 + \frac{h}{1+h}\ \frac{\chi}{\sigma})} \qquad (5.8)$$

où σ est le coefficient de LENARD (fonction de la haute tension) et h un paramètre fonction de la nature de l'anticathode, tel que :

$$h = 1,2\ \frac{A_{moyen}}{Z^2_{moyen}}$$

$$A_{moyen} = C_{0_A} \cdot A_A + C_{0_B} \cdot A_B$$

$$Z_{moyen} = C_{0_A} \cdot Z_A + C_{0_B} \cdot Z_B$$

A_A et A_B sont les masses atomiques et Z_A et Z_B les numéros atomiques de A et B.

Ces formules ne peuvent être employées que dans le cas où la correction à effectuer n'excède pas 5 °/₀, ce qui est notre cas.

Sur la figure 19 nous avons porté $\Delta\theta_{Fe}$ et $\Delta\theta_{Pd}$ en fonction de $C_{0_{Fe}}$ et $C_{0_{Pd}}$

$$\Delta\theta_{Fe} = C_{0_{Fe}} - C_{\theta_{Fe}}$$

et $$\Delta\theta_{Pd} = C_{0_{Pd}} - C_{0_{Pd}}$$

pour une tension de 20 kV. On constate que les corrections à appliquer sont toujours inférieures à 5 °/₀ . Pour des tensions supérieures à 20 kV elles deviennent plus fortes.

Pour tester la validité de notre méthode de correction nous avons comparé sur les différents alliages Fe-Pd les dosages obtenus par microanalyse X aux résultats d'analyse chimique (Chapitre V, paragraphe I, tableau V). Les concentrations mesurées avec la raie K_{α_1} du fer coïncident parfaitement bien avec les dosages d'analyse chimique (1 °/₀ d'écart au maximum). Mais celles mesurées avec la raie L_{α_1} du palladium sont en moins bon accord (3,1 °/₀ d'écart maximum). Ceci est dû au fait que les fonds continus sont beaucoup plus importants avec la raie L_{α_1} Pd (10 °/₀ du taux de comptage) qu'avec les raies K_{α} du fer (2 °/₀₀₀).

Nous avons également vérifié la complémentarité des courbes concentration-pénétration obtenues sur un même couple en dosant en fer d'une part, en palladium d'autre part (figure 20).

3°- Obtention des courbes concentration-pénétration

a - Diffusion chimique

Après le recuit de diffusion les couples sont sciés perpendiculairement au plan des fils. Après polissage, l'une des moitiés du couple est introduite dans un porte-échantillon muni d'une vis qui permet d'orienter le plan des fils parallèlement au déplacement x de la microsonde. L'ensemble est placé dans le microanalyseur.

Les courbes concentration-pénétration sont établies par pointages successifs perpendiculairement au front de diffusion avec la raie K_{α_1} du fer. Nos pointages sont espacés de 10 à 20 μ environ, on en fait une centaine par couple. Ils sont effectués dans une zone située au centre de l'échantillon afin de ne pas être gênés par une éventuelle diffusion superficielle. Le temps de comptage pour chaque pointé varie de 1 à 4 minutes suivant la concentration en fer, ce qui donne une reproductibilité excellente des mesures

(moins de 1 °/₀ d'écart sur les C_0). Les distances entre chaque pointé sont mesurées sur un microscope REICHERT muni d'un oculaire micrométrique NACHET. Ces mesures sont faites par rapport à un repère fixe à $\pm$ 0,5 μ. On estime à $\pm$ 0,5 °/₀ l'erreur relative sur toute la longueur de la zone de diffusion.

b - Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

Nous avons vu que les couples, relatifs à la diffusion des traceurs dans un gradient de concentration étaient abrasés parallèlement au plan de soudure. Après chaque abrasion ou bien après deux abrasions dans les zones à faible gradient de concentration, on fait un dosage en fer de la face abrasée. Connaissant la densité des alliages en fonction de la concentration (figure 14) et la perte de poids de l'échantillon on peut établir la courbe concentration-pénétration du couple.

Ces dosages à la sonde permettent également de contrôler le parallélisme de la face abrasée avec le plan de soudure. Ce contrôle est beaucoup plus sensible que le contrôle autoradiographique.

CHAPITRE VI

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - DIFFUSION CHIMIQUE

Des couples de diffusion constitués de fer pur, de palladium pur et de différents alliages FePd (Tableau VII) ont été recuits à quatre températures 1 100, 1 150, 1 200 et 1 250°C. D'après le diagramme de phases (figure 2) on se trouve à ces températures dans le domaine monophasé de la solution solide γ de structure c.f.c.

1°- Examen micrographique des couples de diffusion

Les figures 21 et 22 sont des micrographies faites après "attaque thermique" à 1 000°C des sections perpendiculaires à l'interface de collage de deux couples Fe/Fd. On observe côté fer une importante zone de pores située dans un domaine de concentration compris entre 75 et 85 at. °/₀ en fer. Sur le couple recuit à 1 200°C (figures 22 A et B) il apparaît côté palladium une seconde zone de pores. Sur celui recuit à 1 150°C (figure 21) on observe aux mêmes concentrations une région où l'effet de l'attaque thermique semble plus fort que sur le reste du couple. Ceci pourrait être dû à la présence de micropores non visibles au microscope optique.

Ce type de micropores a déjà été observé par MONTY / 70 / dans le système Au-Ag au microscope électronique.

Côté fer pur les grains sont de dimensions importantes ($\phi \simeq 200\ \mu$), c'est la structure typique du fer pur recuit puis attaqué thermiquement en phase γ . Quand la teneur en fer diminue, au voisinage des pores les grains sont beaucoup plus petits (ϕ 10 μ environ). Il se produit sans doute dans cette région du couple soumise à de fortes contraintes une recristallisation d'où cette structure à grains fins. Après les pores la structure est basaltique à grains de dimension moyenne (ϕ 100 à 200 μ) . Au plan de KIRKENDALL on a un ancrage des joints de grains. Au-delà de ce plan, côté palladium les grains sont très gros (de l'ordre du mm) et leur structure n'est pas affectée par la seconde zone de pores ou micropores.

Sur les couples incrémentaux où le gradient chimique est plus faible et les contraintes réduites, la porosité est beaucoup moins importante. Sur les couples du type Fe Pd 60/Fe Pd 40 et Fe Pd 50/Fe Pd 30 elle n'est même plus décelable au microscope optique (figure 23). Sur ces couples il n'y a pas de changement dans la structure des grains au plan des fils.

Sur certains couples on a observé une fragmentation des fils repères de W , les fragments se retrouvant sur la trajectoire suivie par le fil. La figure 24 montre les images X du W, du Fe et du Pd et une image électronique de la zone de diffusion d'un couple Fe/Fe Pd 30 obtenus avec une microsonde du type MS 46 (CAMECA). L'image X en W donne un contour très net des fragments de fil, ce qui prouve que le W n'a pas été dissout dans la matrice Fe Pd. La fragmentation des fils peut provenir de l'effet KIRKENDALL. En effet, bien qu'on soit à nombre de sites constant par unité de volume, la vitesse de déplacement de deux plans cristallins voisins peut être très différente surtout au début du recuit. Les fils repérés ont un diamètre de 13 μ . Les plans cristallins limitant l'épaisseur du fil, distants de 13 μ au moment du collage, se trouvent à une distance de 30 μ environ après

le recuit dans nos conditions expérimentales. Mais le fil de tungstène ne peut se dilater d'où une fragmentation possible.

2°- Coefficients de diffusion chimique

Les figures 25 donnent les courbes concentration-pénétration obtenues par microanalyse X sur 6 types de couples incrémentaux et un couple Fe/Pd.

Les coefficients de diffusion chimique calculés en tenant compte de la variation du volume molaire de la solution solide avec la concentration et des facteurs correctifs propres à la microsonde sont donnés dans le Tableau VIII et reportés sur la figure 26. On remarque qu'à une concentration donnée et pour une même température de recuit les valeurs du coefficient de diffusion calculées à partir de couples de métaux purs sont identiques à celles obtenues à partir de couples incrémentaux dans la limite de nos erreurs expérimentales évaluées à $\pm$ 8 °/$_o$ en valeur relative. Les courbes de variation du coefficient de diffusion chimique avec la concentration présentent toutes un maximum pour des concentrations comprises entre 35 et 38 at. °/$_o$ en fer (figure 26). C'est ce qui explique les trois points d'inflexion observés sur les courbes concentration-pénétration des couples Fe/Pd (figures 25 A, 28 B) / 21 /.

Nous pouvons comparer ces résultats à ceux de I. B. BOROVSKY / 72 / et de I.D. MARCHUKOVA / 73 /. Ces auteurs ont mesuré les coefficients de diffusion chimique dans la solution solide Fe Pd à 1 100 et 1 150° C. On constate (Tableau IX) que les valeurs qu'ils proposent sont très supérieures aux nôtres. Nous pensons que ce désaccord peut avoir les causes suivantes :

a) ces auteurs dosent le fer par microanalyse X sous une tension de 30 kV. Or nos calculs de corrections d'absorption et de numéro atomique ont montré que les facteurs correctifs étaient d'autant plus importants que la tension accélératrice des électrons était plus élevée. C'est pourquoi nous avons effectué nos dosages à 20 kV.

b) les matériaux de départ de nos couples sont d'une pureté supérieure à celle de BOROVSKY et MARCHUKOVA :

palladium à 99,95 °/₀ et fer à 99,97 °/₀ pour nous,
palladium à 99,68 °/₀ et fer ARMCO pour ces auteurs.

c) leurs coefficients de diffusion chimique sont mesurés sur des courbes concentration-pénétration sans correction de variation de volume.

3°- Détermination des énergies d'activation relatives aux coefficients de diffusion chimique

La figure 27 représente la variation des coefficients de diffusion chimique en fonction de l'inverse de la température absolue. La pente et l'ordonnée à l'origine des droites ainsi obtenues nous permettent de calculer :

Q énergie d'activation en calories/mole

D_o facteur de fréquence en cm^2/sec

d'après l'équation d'Arrhénius :

$$D = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (6.1)$$

Ces résultats sont portés dans le Tableau X. Les énergies d'activation sont comprises entre 57,5 et 69,2 Kcal/mole. Elles varient avec la concentration et passent par un minimum à une concentration voisine

de 30 at. °/₀ en fer. L'erreur commise sur ces énergies d'activation est évaluées à ± 5 °/₀ en valeur relative.

L'énergie d'activation que nous avons calculée pour une concentration en fer de 90 at. °/₀ (69,25 Kcal/mole) est très proche de celle mesurée pour l'autodiffusion du fer, (63 à 68 Kcal/mole suivant les auteurs / 61 /, / 74 / à / 76). Celle proposée par PETERSON / 62 / pour l'autodiffusion du palladium (63 Kcal/mole) est également très voisine de celle que nous avons mesurée à 10 at. °/₀ en fer (61 Kcal/mole).

II - EFFET KIRKENDALL

1°- Coefficients de diffusion intrinsèques et déplacement des fils

Le plan de KIRKENDALL, plan initial de soudure, est repéré par des fils de tungstène. Nous avons vu (Chapitre V, paragraphe 3) qu'on ne retrouvait ces fils après le recuit de diffusion que s'ils étaient situés dans un domaine de concentration allant de 28 à 60 at. °/₀ de fer. En dehors de ces limites ils se dissolvent dans la solution solide Fe Pd et on ne les retrouve plus. Ceci a limité notre étude aux couples incrémentaux suivants (Tableau X) : Fe/Pd , Fe/Fe Pd 31,5 , Fe Pd 61,5/Fe Pd 45 , Fe Pd 61,5/Pd, Fe Pd 51,5/Fe Pd 31,5 , Fe Pd 45/Pd.

N'ayant pu trouver de lame apte à servir de barrière à la diffusion , le déplacement des fils x_K est mesuré par rapport au plan de MATANO sur les courbes concentration-pénétration "corrigées" de l'effet de variation du volume molaire. Les figures 28 montrent quelques exemples de courbes "corrigées" obtenues avec le programme FORTRAN dit "MATANO-1". On a porté sur chaque courbe les positions des plans de MATANO et de KIRKENDALL. On constate que dans le domaine de concen-

tration étudié les fils se déplacent vers le côté riche en fer, le fer est donc l'élément qui diffuse le plus vite.

Le déplacement maximum des repères a été observé sur le couple Fe/Pd recuit 318 660 sec à 1 250°C. On a $x_K = 82\ \mu$. Par contre à 1 100°C pour un temps de recuit équivalent, il n'est plus que de 15 μ.

Pour un type de couple incrémental donné la concentration du plan de KIRKENDALL est la même quelle que soit la température et la durée du recuit. Ceci est vrai à $\pm$ 0,5 °/$_o$ (Tableau XI). Le déplacement des repères par rapport au plan de MATANO varie donc bien linéairement en racine carrée du temps / 29 /.

Deux méthodes sont possibles pour calculer les coefficients de diffusion intrinsèques. La première utilise les deux équations de DARKEN (Chapitre IV, paragraphe 1) reformulées dans le cas d'un système à volume molaire variable. La deuxième est la méthode de HEUMANN qui utilise les équations (4.1) et (4.2). Ces deux méthodes conduisent à des valeurs identiques. Les résultats sont donnés dans le Tableau XI.

Les figures 29 donnent la variation des coefficients de diffusion intrinsèques avec la concentration à 1 100, 1 150, 1 200 et 1 250°C. L'erreur commise sur les coefficients de diffusion intrinsèques est évaluée à $\pm$ 10 °/$_o$ en valeur relative.

2°- Energie d'activation relative aux coefficients de diffusion intrinsèques (figure 30)

Les énergies d'activation relatives aux coefficients de diffusion intrinsèques sont comprises entre 61,8 et 63 Kcal/mole pour le palladium

et 57 et 58,6 Kcal/mole pour le fer (Tableau X). Elles varient peu avec la concentration et d'une manière non significative étant donné que l'erreur commise sur ces mesures est évaluée à $\pm$ 10 °/$_o$ en valeur relative.

III - DIFFUSION DES TRACEURS DANS LES ALLIAGES

Les mesures des coefficients de diffusion du fer 59 et du palladium 103 dans le fer pur, le palladium pur et les alliages Fe`Pd ont été faites à 1 200°C.

1°- Diffusion du fer 59

La diffusion du fer 59 dans le fer pur a été étudiée soit par la méthode des copeaux, soit par la méthode de GRUZIN. Ces deux méthodes donnent des résultats qui sont en bon accord (3 °/$_o$ d'écart maximum). Les figures 31 représentent les courbes activités pénétration obtenues expérimentalement.

Par la méthode des copeaux on a obtenu les coefficients d'autodiffusion suivants :

$$D^{Fe}_{Fe^*} = 5,85 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$
$$= 5,69 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$
$$= 5,65 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Par la méthode de GRUZIN :

$$D^{Fe}_{Fe^*} = 5,74 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Nous prendrons un $D^{Fe}_{Fe^*}$ moyen = $5,73 \times 10^{-11}$ cm^2 sec^{-1}.

A 1 200°C les résultats obtenus par différents auteurs pour le coefficient d'autodiffusion du fer, sont assez dispersés, ils sont compris entre 3,5 et 10×10^{-11} cm^2 sec^{-1} / 61 // 74, 77 /. Cette dispersion peut être attribuée aux impuretés contenues dans le fer. Plus récemment, P. GUIRALDENQ / 74 / a étudié par la méthode de GRUZIN la variation du coefficient d'autodiffusion en volume du fer en fonction de la température dans tout le domaine d'existence de la phase γ . A 1 200°C il trouve :

$$D^{Fe}_{Fe^*} = 5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

T. HEUMANN / 77 / par la méthode de comptage de l'activité des copeaux trouve à 1 200°C :

$$D^{Fe}_{Fe^*} = 4,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Ces résultats sont donc en assez bon accord avec les nôtres.

Dans le palladium pur les $D^{Pd}_{Fe^*}$ ont été mesurés par la méthode des copeaux, on a obtenu :

$$D^{Pd}_{Fe^*} = 1,47 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$
$$= 1,58 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

Soit un $D^{Pd}_{Fe^*}$ moyen de $1,52 \times 10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}

La diffusion du fer 59 dans les alliages Fe Pd a été étudiée de la même façon. Les figures 32 montrent quelques exemples de courbes don-

nant la variation du rapport I/e (I , activité de la couche d'épaisseur e) en fonction de la distance x et du logarithme de I/e en fonction de x^2 . Ces courbes sont obtenues avec le programme FORTRAN qui résoud l'équation (4. 7). Sur certains échantillons (figure 32) les premiers points sont situés nettement en dessous de la droite Log A/e = f (x^2). Ceci peut être dû à une évaporation superficielle qui se produirait au cours du recuit de diffusion et qui rendrait peu précise la détermination de l'abscisse initiale x_o . On peut également suspecter l'existence d'une couche d'oxyde qui constituerait une barrière à la diffusion.

Les résultats sont donnés dans le Tableau XII et sur la figure 34. On constate que les coefficients de diffusion du fer dans les alliages Fe Pd varient avec la concentration, ils passent par un maximum pour des concentrations comprises entre 40 et 50 at. °/₀ en fer, ce qui correspond au minimum des liquides de la phase γ .

2°- Diffusion du palladium 103

Les courbes activité-pénétration ont été analysées par la méthode de GRUZIN. Nous avons tout d'abord utilisé l'équation simplifiée (4.10). Nous pensions en effet que l'énergie du rayonnement analysé était suffisamment faible pour que dans l'équation (4.8) on puisse négliger le deuxième terme $\partial I_n / \partial x_n$ devant μI_n . On constate en fait qu'il n'en est rien. La figure 33 montre en effet que $I_n = f(x_n)$ n'est pas une exponentielle.

Il a donc fallu appliquer la méthode de GRUZIN généralisée. L'équation (4. 9) utilisée a été programmée en FORTRAN. Cette méthode présente un inconvénient : elle nécessite la mesure des pentes à la courbe $I_n = f(x_n)$, mesure toujours imprécise. On voit cependant sur la figure 33 que $\mu I_n - \frac{\partial I_n}{\partial x_n}$ varie bien exponentiellement avec x^2. L'écart

entre les coefficients de diffusion $D^{Fe\,Pd}_{Pd*}$ calculés selon les deux méthodes est en moyenne de 10 °/₀ en valeur relative, ce qui est donc appréciable.

Nous trouvons les valeurs suivantes pour le coefficient d'auto-diffusion du palladium à 1 200°C :

$$D^{Pd}_{Pd^*} = 6,20 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$
$$= 6,40 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$

Soit un $D^{Pd}_{Pd^*}$ moyen de $6,30 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$.

Les seuls résultats connus sont ceux de PETERSON / 62 /, il trouve à 1 200°C :

$$D^{Pd}_{Pd^*} = 7 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$

résultat donc assez proche du nôtre.

Dans le fer pur,

$$D^{Fe}_{Pd^*} = 5,78 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$
$$5,68 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$
$$5,67 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$
$$4,58 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$$

Soit un $D^{Fe}_{Pd^*}$ moyen de $5,43 \times 10^{-11}\ cm^2\ sec^{-1}$.

Dans les alliages Fe Pd les résultats sont donnés dans le Tableau XII et sur la figure 34. Comme pour la diffusion du fer 59 dans les

alliages Fe Pd on observe une variation des D^{FePd}_{Pd*} avec la concentration ils passent par un maximum dans une même gamme de concentration ($\simeq$ 45 at. °/$_o$ Fe) .

IV - DIFFUSION DES TRACEURS DANS UN GRADIENT DE CONCENTRATION

La diffusion des traceurs fer 59 et palladium 103 dans un gradient de concentration a été étudiée à 1 200°C sur quatre couples :

n° 1 -	Fe/Pd	traceurs Fe^{59}, Pd^{103}, Hf^{181} O_2,	recuit 70 h 10'
n° 2 -	Fe/Pd	traceurs Pd^{103}, Hf^{181} O_2	recuit 87 h 25'
n° 3 -	Fe/Fe Pd 30	traceurs Pd^{103}, Hf^{181} O_2	recuit 90 h 25'
n° 4 -	Fe/Fe Pd 30	traceurs Fe^{59}, Hf^{181} O_2	recuit 72 h 31'

Les figures 35 donnent les différentes courbes concentration-pénétration et activité-distance pour chacun de ces couples. Les parcours $(\bar{X}_i)_{exp}$, distance entre le centre de gravité des courbes de dispersion des traceurs et le plan de MATANO ont été mesurés sur ces courbes.

Les équations (4.21) et (4.24) qui nous donnent $(\bar{X}_i)_{theor}$ et $(\bar{X}_i)_{dist}$ ont été calculées dans chaque cas par une méthode graphique (Tableau XIII). On constate que la somme $(\bar{X}_i)_{theor} + (\bar{X}_i)_{distorsion}$ coïncide mieux avec $(\bar{X}_i)_{exp}$ pour le Pd^{103} que pour le Fe^{59} .

CHAPITRE VII

DISCUSSION DES RESULTATS

I - CALCUL DU FACTEUR THERMODYNAMIQUE α

Les propriétés thermodynamiques des solutions solides Fe Pd ont été étudiées entre 800 et 1 360°C par MUAN et SCHWERDTFEGER/ 77 / et ALCOCK et KUBIK / 78 /.

Leurs résultats sont donnés dans la figure 36 où a_{Fe} et a_{Pd}, coefficients d'activité du fer et du palladium dans la solution solide Fe Pd, sont portés en fonction de N_{Fe}. Les résultats de KUBIK semblent meilleurs que ceux de MUAN. En effet, celui-ci trouve à 1 360°C pour les a_{Fe} des valeurs supérieures à celles mesurées à 1 200°C. Or on sait que les coefficients d'activité relatifs au même solvant, diminuent quand la température augmente. Les valeurs de MUAN relatives au fer ne suivent donc pas cette loi. De plus, on sait que les facteurs thermodynamiques α calculées à partir de a_{Pd} ou de a_{Fe} doivent être identiques pour une même concentration d'après la loi de GIBBS DUHEM. Cette condition est mieux remplie avec les résultats expérimentaux de KUBIK qu'avec ceux de MUAN.

On remarque qu'entre 0 et 20 at. °/₀ les courbes donnant les a_{Fe} à différentes températures se superposent, il en est de même pour les courbes $a_{Pd} = f(N_{Fe})$ entre 70 et 100 at. °/₀ Fe.

Le facteur thermodynamique α est égal à :

$$\alpha = 1 + \frac{\partial \log \gamma}{\partial \log N} = \frac{\partial \log a}{\partial \log N} = \frac{N}{a} \frac{\partial a}{\partial N} \qquad (7.1)$$

Pour calculer α en fonction de N_{Fe} il nous suffit donc de mesurer les tangentes aux courbes $a_{Fe} = f(N_{Fe})$ et $a_{Pd} = f(N_{Pd})$ et de calculer le produit $\frac{N}{a} \frac{\partial a}{\partial N}$. On remarque que les mesures de tangentes sont très imprécises sur les courbes $a_{Pd} = f(N_{Fe})$ entre 50 et 100 at. °/₀ Fe, et sur les courbes $a_{Fe} = f(N_{Fe})$ entre 0 et 30 at. °/₀ Fe. Pour calculer α on utilisera donc la courbe a_{Pd} entre 0 et 40 at. °/₀ Fe et la courbe a_{Fe} entre 40 et 100 °/₀ at. Les résultats sont données dans le Tableau XIV. On constate que α varie peu avec la température. Les valeurs de α à 1 200°C sont obtenues par extrapolation des droites $\alpha = f(1/T)$(Tableau XIV).

II - VARIATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION CHIMIQUE, DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION ET DES ENERGIES D'ACTIVATION AVEC LA CONCENTRATION ET LA TEMPERATURE DE FUSION

1°- Coefficients de diffusion chimique

Aucun modèle théorique ne permet de prévoir la variation du coefficient de diffusion chimique D en fonction de la concentration et la température dans les solutions solides. VIGNES et BIRCHENALL / 79 / ont proposé une expression empirique de D en fonction de certaines caractéristiques physiques et thermodynamiques de la solution

$$D = \alpha \left(D^{b}_{A^*}\right)^{N_b} \left(D^{a}_{B^*}\right)^{N_a} \exp\left(-\frac{16\,\Delta T_S}{RT}\right) \qquad (7.2)$$

où $$\Delta T_S = T_S - (N_a T^a_F + N_b T^b_F)$$

T^a_F et T^b_F étant les températures de fusion de a et de b et T_S la température des solides de l'alliage à la concentration N_a

Si on pose :

$$\bar{D} = \frac{D}{\alpha} \exp\left(\frac{16\ \Delta T_S}{RT}\right) \qquad (7.3)$$

on voit que $\bar{D}$ doit varier exponentiellement avec la concentration.

Nous avons testé cette relation à 1 250°C. Les résultats sont portés dans le tableau ci-dessous et sur la figure 37.

N_{Fe}	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
ΔT_S	164	207	225	231	231	228	214	179	112
$\exp\left(\frac{16\ \Delta T_S}{RT}\right)$	2,66	3,07	3,38	3,49	3,49	3,45	3,19	2,64	1,83
$D / \alpha \times 10^{10}$	2,06	4	3,3	4,7	5,68	4,4	2,6	2	1,37
$\bar{D} \times 10^{10}$	0,77	1,3	1	1,35	1,6	1,3	0,8	0,75	0,74

On constate sur la figure 37 que pour nos alliages la loi de VIGNES n'est pas suivie, mais par contre, on remarque que $\log D/\alpha$ varie linéairement avec la concentration jusqu'à 50 at. °/₀ Fe, de 50 à 100 at. °/₀ Fe, la variation est également linéaire mais la pente de la droite a changé de signe. Ceci est confirmé aux autres températures (figure 38).

Nous avons vu que la courbe de variation des coefficients de diffusion chimique avec la concentration présentait un maximum pour des concentrations en fer comprises entre 35 et 38 at. °/₀ quel que soit la température. Ce maximum ne coïncide pas avec le minimum de la solution solide Fe Pd (50 at. °/₀ Fe - figure 2). Par contre, les maxima de D/α se situent à 50 at. °/₀ en fer aux quatre températures étudiées.

Entre 15 et 20 at. °/₀ Fe les valeurs de log D/α semblent être trop élevées. Ceci doit être dû à des valeurs peu précises du facteur thermodynamique. En effet dans ce domaine de concentration les pentes $\partial a / \partial N$ nécessaires au calcul de α sont très mal définies (figure 36).

2°- Energies d'activation relatives aux coefficients de diffusion chimique et intrinsèques

Les énergies d'activation relatives aux D varient assez peu avec la concentration. Elles passent de 60,8 Kcal/mole à 10 at. °/₀ de Fe à 69 Kcal/mole à 90 at. °/₀ Fe en passant par un minimum à 57,5 Kcal/mole aux environs de 30 at. °/₀ Fe. Ce minimum est difficile à déterminer étant donné l'imprécision sur la mesure de ces énergies d'activation ($\pm$ 5 °/₀ en valeur relative). La loi de VAN LIEMPT ($Q = 35\ T_f$), dans la mesure où elle peut être applicable aux coefficients de diffusion chimique, semble donc assez mal suivie dans la solution solide Fe Pd (Tableau X).

L'imprécision sur la mesure des énergies d'activation relatives aux coefficients de diffusion intrinsèques est encore plus grande (évaluée à $\pm$ 10%)

3°- Coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion dans les alliages

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'on observait une variation de $D^{Fe\ Pd}_{Fe^*}$ et de $D^{Fe\ Pd}_{Pd^*}$ avec la concentration (figure 34).

Qualitativement la loi de NACHTRIEB / 80 / est bien suivie. Ainsi entre 0 et 50 at. °/₀ en fer $D^{Fe\ Pd}_{Pd^*}$ croît avec la teneur en fer, élément qui abaisse le point de fusion de la solution solide γ dans ce domaine de concentration, de 50 à 100 at. °/₀ c'est l'inverse qui se produit, $D^{Fe\ Pd}_{Pd^*}$ diminue tandis que le point de fusion augmente. Pour l'autodiffusion de Fe^* dans les alliages Fe Pd cette loi se trouve également vérifiée, de 100 à 50 at. °/₀ Fe. $D^{Fe\ Pd}_{Fe^*}$ augmente avec l'addition en Pd, la température de fusion diminue et inversement entre 50 et 0 at. °/₀ Fe. Cette corrélation fusion-diffusion a été établie par NACHTRIEB et col. / 80 / pour différents systèmes à base d'argent. Ces auteurs ont proposé la relation suivante :

$$D^{ab}_{A^*}(N_b) = A \exp(-B\, T_f(N_b) / T) \qquad (7.8)$$

qui est une extension de la loi de VAN LIEMPT à l'autodiffusion dans les alliages

- $D^{ab}_{A^*}(N_b)$ est le coefficient de diffusion de A^* dans la solution solide ab à la concentration N_b, a étant considéré comme le solvant,

- $T_f(N_b)$ est la température de fusion de la solution à la même concentration, T est la température à laquelle les $D^{ab}_{A^*}$ sont mesurés,

- A et B peuvent être déterminés d'après NACHTRIEB / 81 / quand on connaît la variation de $D^{a}_{A^*}$ en fonction de 1/T.

Sur la figure 39 on constate que $\log D^{Fe\ Pd}_{Fe^*}$ et $\log D^{Pd\ Fe}_{Pd^*}$ varient bien linéairement en fonction de T_f/T à une température donnée (1 200°C), T_f étant la température du solidus prise sur le diagramme de phases de la figure 2. Les pentes de ces deux droites conduisent à :

$$(B_{Fe})_{mes.} = 15 \qquad (B_{Pd})_{mes.} = 10,85$$

Le facteur B peut être déterminé, d'après NACHTRIEB / 81 / en comparant l'équation (7.8) à l'équation d'ARRHENIUS relatif au solvant pur :

$$D^{a}_{A^*} = D_{o\,A^*} \exp(-Q_{A^*} / RT) \qquad (7.9)$$

soit :

$$B = Q_{A^*} / R\,T_f \qquad (7.10)$$

En prenant pour Q_{Pd^*} la valeur mesurée par PETERSON / 62 /, soit 63 000 cal/mole et pour Q_{Fe^*} une valeur moyenne de 65 000 cal/mole / 61 /, / 74 à 78 /, on trouve pour B des valeurs qui concordent mal avec les précédentes :

$$(B_{Fe})_{calculé} = 18 \qquad (B_{Pd})_{calculé} = 17,42$$

Sur la figure 39 on a porté les droites $\log D^{ab}_{A^*}$ en fonction de T_f/T à partir des B ainsi calculés et du coefficient d'autodiffusion du solvant pur. On en déduit ainsi les $D^{Fe\,Pd}_{Fe^*}$ et les $D^{Pd\,Fe}_{Pd^*}$ en fonction de la concentration (Tableau XV). L'accord entre les D^* mesurés et les D^* calculés, est meilleurs pour le fer que pour le palladium.

La loi de NACHTRIEB en tant que variation du coefficient d'autodiffusion avec la concentration (par l'intermédiaire du point de fusion) à une température donnée est donc bien suivie, mais nous pensons qu'elle ne permet pas de prévoir le coefficient d'autodiffusion en fonction de la concentration à partir des paramètres de diffusion des solvants purs. En effet, calculer B à partir de l'équation (7.10) revient à admettre que les constantes A et B de la relation (7.8) de NACHTRIEB sont les mêmes que celles de l'équation d'ARRHENIUS relatives au solvant pur. Soit :

$$A = D_{o\,A^*} \qquad \text{et} \qquad B = Q_{A^*} / R\,T_f$$

Or le facteur de fréquence $D_{o_{A*}}$ varie avec la concentration, il ne peut donc être assimilé à la constante A .

LAZARUS / 82 / a essayé d'établir des règles générales pour la variation des coefficients d'autodiffusion D^a_{A*} et d'hétérodiffusion D^a_{B*} par des additions croissantes de b inférieures à 5 °/₀ / 14 / :

1) par addition d'un élément "rapide" ($D^a_{B*} > D^a_{A*}$) les coefficients d'autodiffusion du solvant et du soluté sont accrus, inversement pour un élément "lent" ($D^a_{B*} < D^a_{A*}$).

2) Cet accroissement est plus important pour le solvant que pour le soluté.

Dans notre système côté palladium, l'addition du soluté rapide, le fer ($D^{Pd}_{Fe*} > D^{Pd}_{Pd*}$), augmente les coefficients d'autodiffusion du fer et du palladium, l'accroissement est plus rapide pour le palladium que pour le fer, par contre côté fer la loi de LAZARUS n'est pas suivie, l'addition du soluté lent le palladium ($D^{Fe}_{Pd*} < D^{Fe}_{Fe*}$) augmente les deux coefficients

En fait, côté fer les coefficients d'autodiffusion et d'hétérodiffusion sont très voisins.

De nombreux systèmes, en particulier les Au Ag / 83 /, les Ti Fe, les Ti Nb / 84 / n'obéissent pas à cette loi. En fait, l'interprétation théorique de ces résultats n'est pas simple, elle est fondée sur l'analyse des effets de corrélation n'est-à-dire des fréquences de saut entre lacune-atome étranger et lacune-atome solvant.

En se limitant aux faibles concentrations on peut représenter analytiquement / 85 /, / 82 /, / 86 / la variation du coefficient d'auto-diffusion de l'élément a en fonction de l'élément d'addition b :

$$D_{A^*}(N_b) = D^{a}_{A^*}(1 + b\,N_b) \qquad (7.11)$$

Deux méthodes permettent le calcul du facteur de corrélation f_b en fonction du rapport $D^{a}_{B^*} / D^{a}_{A^*}$ et de b dans le cas où l'interaction lacune-impureté est soit faible, soit forte.

Dans le modèle des "perturbations faibles" LIDIARD / 86 / a établi l'expression suivante du facteur de corrélation f_b

$$f_b = 1 - \frac{4 f_o}{b + 18} \frac{D^{a}_{B^*}}{D^{a}_{A^*}} \qquad (7.12)$$

Bien qu'entre 0 et 10 at. °/₀ en fer et en palladium les courbes $D^{Fe\ Pd}_{Fe^*}$ et $D^{Fe\ Pd}_{Pd^*}$ soient extrapolées nous avons calculé b pour le fer et pour le palladium. On trouve :

$$b_{Fe^*} = + 8,4 \qquad b_{Pd^*} = + 13$$

Si on admet que dans le système Fe Pd les interactions lacunes impuretés sont faibles, l'équation (7.12) permet le calcul de f_{Fe} et f_{Pd}, ce qui conduit à :

$$f_{Fe} = 0,715 \quad , \quad f_{Pd} = f_o = 0,78$$

pour l'hétérodiffusion du fer dans le palladium et à :

$$f_{Pd} = 0,905 \quad , \qquad f_{Fe} = f_o = 0,78$$

pour l'hétérodiffusion du palladium dans le fer.

Aucune expérience d'effet isotopique n'ayant été faite pour l'hétérodiffusion de Fe dans Pd et de Pd dans Fe nous ne pouvons vérifier ces résultats et la validité du modèle utilisé.

III - CALCUL DE LA SOURCE D'ENTROPIE σ

L'équation (1.57) permet le calcul numérique de la source d'entropie σ . Si on exprime dans cette équation $\frac{\partial N_{Fe}}{\partial x}$ en fonction de la variable $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ on trouve pour σ :

$$\sigma . t = \frac{R \alpha D}{N_{Fe} N_{Pd}} \left(\frac{\partial N_{Fe}}{\partial \lambda} \right)^2 \qquad (7.13)$$

La quantité $(\sigma . t)$ est une constante pour un type de couple donné et pour une concentration donnée puisque ni t ni x n'apparaissent dans le second membre de l'équation.

L'équation (7.13) montre également que le produit $(\sigma . t)$ est toujours positif, ce qui est en accord avec le second principe de la thermodynamique posé dans son énoncé le plus général.

Nous avons calculé $(\sigma . t)$ sur des couples Fe/Pd recuits à 1 150, 1 200 et 1 250°C. Les résultats sont données dans le tableau ci-dessous où $(\sigma . t)$ est exprimé en calories/mole/°K.

N_{Fe} °/₀ at.	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95
1 250°C	0,98	1,14	1,04	1,22	2,22	1,96	1,76	1,24	0,96	1,1	0,84	0,90	0,94	1,06	1	0,82	0,64	0,46	0,32
1 200°C	0,95	1,2	1,06	1,12	1,33	1,83	1,60	1,28	1,08	0,96	0,98	0,96	1,03	1,05	1,1	0,81	0,68	0,51	0,47
1 150°C	1,11	1,14	1,17	1,52	1,93	1,92	1,98	1,54	1,33	1,36	1,22	0,98	0,85	0,73	0,76	0,74	0,5	0,36	0,2

Les variations de $(\sigma \cdot t)$ avec la température ne sont pas significatives étant donné l'imprécision sur l'évaluation de $(\partial N_{Fe} / \partial \lambda)^2$.

Par contre, la variation de $(\sigma \cdot t)$ en fonction de N_{Fe} présente deux maxima, le premier est situé entre 25 et 35 at. °/₀ Fe, c'est la région où le facteur thermodynamique α est le plus fort, c'est-à-dire là où l'écart à l'idéalité de la solution est le plus important. Le second maximum se situe aux alentours de 75 at. °/₀ en fer, région où apparaissent les pores dans ce type de couple.

Dans les couples incrémentaux, $(\sigma \cdot t)$ est plus faible que sur les couples Fe/Pd puisque les gradients de concentration sont plus petits. Ceci montre que l'inversibilité est moindre sur ce type de couple.

IV - CALCUL DU COEFFICIENT DE DIFFUSION CHIMIQUE A PARTIR DES MESURES DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION $D^{Fe\ Pd}_{Fe^*}$ ET $D^{Fe\ Pd}_{Pd^*}$

MANNING / 41 / introduit dans l'équation de DARKEN le terme correctif R dû au "vent de lacunes"

$$D = (N_{Fe^*} D_{Pd^*} + N_{Pd} D_{Fe^*}) \alpha R \qquad (7.14)$$

où $$R = 1 + \frac{2 N_{Fe} N_{Pd} (D_{Fe^*} - D_{Pd^*})^2}{M_o (N_{Fe^*} D_{Fe^*} + N_{Pd^*} D_{Pd^*}) (N_{Pd^*} D_{Fe^*} + N_{Fe^*} D_{Pd^*})} \qquad (7.15)$$

Nous avons donc calculé les valeurs de R à 1 200°C à partir de nos expériences d'autodiffusion dans les alliages. La valeur maximale de R

est 1,021 (Tableau XVI)ce qui montre que l'influence du "vent de lacunes" sur le coefficient de diffusion chimique est négligeable dans notre système.

Sur la figure 38 et le Tableau XVI nous avons porté les coefficients de diffusion chimiques déterminés expérimentalement à 1 200°C et ceux calculés à partir de l'équation (7.14) pour une même température. L'accord est bon sauf entre 15 et 20 at. °/₀ en fer. Ceci est dû aux erreurs commises sur la mesure du facteur thermodynamique dans cette gamme de concentration.

V - CALCUL DES FACTEURS DE CORRELATION ET DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION INTRINSEQUES A PARTIR DES MESURES DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION

Connaissant à 1 200°C la variation des coefficients D^{FePd}_{Fe*} et D^{FePd}_{Pd*} en fonction de la concentration (figure 33), les équations (2.53) permettent de calculer les facteurs correctifs r_{Fe} et r_{Pd} dus au "vent de lacunes" introduits par MANNING dans les équations de DEHLINGER (2.26). Sachant que

$$r_{Fe} = \frac{f_{Pd}}{f_o} = f_v^{Pd} \quad \text{(équations 2.57 et 2.58)}$$

on en déduit donc les valeurs des facteurs de corrélation f_{Fe} et f_{Pd} et f_v^{Fe} et f_v^{Pd}. Les résultats sont donnés dans le tableau XVII . On a bien comme nous l'avions prévu au Chapitre II, paragraphe IX

$$f_v^{Pd} > 1 \quad , \quad f_v^{Fe} < 1$$

$$0,78 < f_{Pd} < 1 \quad \text{et} \quad 0 < f_{Fe} < 78$$

Il faut remarquer que le modèle de MANNING est construit pour des alliages concentrés. On peut donc penser que les valeurs de facteurs de corrélation que nous avons calculées dans le domaine des fortes concentrations en fer et en palladium ne sont pas exactes.

Les équations (2.59), équations de DEHLINGER corrigées de l'effet de "vent de lacunes"

$$d'_i = D_{i*} \alpha f_v^j \qquad (2.59)$$

permettent le calcul des coefficients de diffusion intrinsèques d'_{Pd} et d'_{Fe} à partir des coefficients d'autodiffusion D_{Fe*} et D_{Pd*} dans les alliages (figure 33), du facteur thermodynamique α (Tableau XIV et des facteurs de corrélation f_v^{Pd} et f_v^{Fe} que nous venons de calculer. Ce calcul a été fait à 1 200°C dans le domaine de concentration où d'_{Pd} et d'_{Fe} ont été mesurés c'est-à-dire de 28 à 58 at. °/₀ Fe. Dans le Tableau XVII nous comparons les coefficients de diffusion intrinsèques ainsi calculés à ceux déterminés expérimentalement. L'accord entre les d'_{Fe} calculés et les d'_{Fe} mesurés est excellent, l'écart maximum est de 13 °/₀. Par contre les d'_{Pd} calculés coïncident beaucoup moins bien avec les d'_{Pd} mesurés. Les écarts varient de 1,8 °/₀ à 45 °/₀. Ceci s'explique par le fait que le palladium étant l'élément qui diffuse le plus lentement les erreurs commises sur les d'_{Pd} sont très supérieures à celles faites sur les d'_{Fe} .

VI - CALCUL DES FACTEURS DE CORRELATION ET DES COEFFICIENTS D'AUTODIFFUSION A PARTIR DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION CHIMIQUE ET INTRINSEQUES

L'équation (2.75) permet le calcul du facteur de corrélation partiel f_v^{Fe} de la lacune avec l'atome de fer quand on connaît le coefficient de diffusion chimique D (figure 26) et le coefficient de diffusion intrinsèque

d'$_{Fe}$ (figure 29 A) à une concentration donnée. Une fois f_v^{Pd} calculé l'équation (2.68)

$$N_{Pd}\ f_v^{Pd} + N_{Fe}\ f_v^{Fe} = 1$$

donne immédiatement f_v^{Pd}. Les résultats sont donnés dans le Tableau XVII. On remarque que les facteurs de corrélation f_v^{Fe} et f_{Fe} augmentent avec la température pour une concentration donnée, f_v^{Pd} et f_{Pd} diminuent.

A partir des facteurs de corrélation ainsi calculés (Tableau XVIII), du facteur thermodynamique α (Tableau XIV) et des coefficients de diffusion intrinsèques mesurés entre 25 et 60 at. °/$_o$ en fer (figures 29 A et B), l'équation de DEHLINGER (2.59) permet de déterminer les coefficients d'autodiffusion à 1 250, 1 200, 1 150 et 1 100°C et de les comparer à 1 200°C avec les D_{Fe^*} et D_{Pd^*} mesurés expérimentalement. On constate Tableau XVIII, que les résultats concordent assez bien, l'écart maximum est de 25 °/$_o$ pour les coefficients d'autodiffusion relatifs au fer, pour le palladium il varie de 5 à 43 °/$_o$ suivant la concentration.

VII - DEFINITION ET CALCUL DES MOBILITES

Dans les expériences de diffusion les traceurs Fe^* et Pd^* sont à dilution infinie. On peut donc assimiler n_a à n_A et n_b à n_B. Par conséquent :

$$L_{AA} \simeq L_{aa}\ ,\quad L_{BB} \simeq L_{bb}\ ,\quad L_{AB} \simeq L_{ab}$$

Les coefficients L_{AA^*} et L_{BB^*} ne sont pas calculables, par contre les équations (2.40) et (2.41) permettent de déterminer ce que nous appellerons les mobilités partielles m_{AA^*} et m_{BB^*} à partir des coefficients d'autodiffusion D_{A^*} et D_{B^*} et des facteurs de corrélation f_a et f_b.

Avec les équations (2.82.1) et (2.82.2), les expressions (2.40) et (2.41) des mobilités deviennent :

$$m_{AA^*} = \frac{L_{AA^*}}{n_{A^*}} = \frac{D_{A^*}}{KT} N_A \frac{1 - f_a}{f_o} \qquad (7.16)$$

$$m_{BB^*} = \frac{L_{BB^*}}{n_{B^*}} = \frac{D_{B^*}}{KT} N_B \frac{1 - f_b}{f_o} \qquad (7.17)$$

Les équations (2.83), (2.84), (2.85) peuvent alors s'écrire :

$$m_{aa} = \frac{L_{aa}}{n_a} = \frac{D_{A^*}}{KT} + \frac{L_{AA^*}}{n_{A^*}} = m_{A^*} + m_{AA^*} \qquad (7.18)$$

$$m_{bb} = \frac{L_{bb}}{n_b} = \frac{D_{B^*}}{KT} + \frac{L_{BB^*}}{n_{B^*}} = m_{B^*} + m_{BB^*} \qquad (7.19)$$

$$m_{ab} = \frac{L_{ab}}{n_a} = \frac{D_{A^*}}{D_{B^*}} \frac{L_{BB^*}}{n_{B^*}} = \frac{D_{A^*}}{D_{B^*}} m_{BB^*} \qquad (7.20)$$

$$m_{ba} = \frac{L_{ab}}{n_b} = \frac{D_{B^*}}{D_{A^*}} \frac{L_{AA^*}}{n_{A^*}} = \frac{D_{B^*}}{D_{A^*}} m_{AA^*} \qquad (7.21)$$

Dans le Tableau XIX nous avons porté les différentes mobilités partielles calculées à 1 200°C avec les équations (7.16) à (7.21) à partir des facteurs de corrélation f_v^{Pd} et f_v^{Fe} du Tableau XVII et des coefficients de diffusion D_{Fe^*} et D_{Pd^*} de la figure 33.

Ces mobilités ont également été calculées à partir des mesures d'effet KIRKENDALL. Ces résultats sont donnés dans le Tableau XX.

VIII - DIFFUSION DES TRACEURS DANS UN GRADIENT DE CONCENTRATION

Très peu d'expériences de diffusion de traceurs dans un gradient de concentration ont été réalisées jusqu'à présent. MANNING / 59 / a étudié la diffusion du Cd^{109} et de l'Ag^{110} dans des couples $AgCd^{27}$/Ag pur et MEYER et SLIFKIN / 58 / la diffusion de l'Au et de l'Ag dans des couples Au/Ag.

Ces expériences permettent une mesure directe des déplacements moyens ($\overline{X}_{Fe^*}$) et ($\overline{X}_{Pd^*}$) des atomes se trouvant initialement dans le plan de soudure des couples. On peut ainsi comparer ces résultats avec le calcul théorique des déplacements moyens que nous avons exposés dans le Chapitre IV.

D'après la formule (4.19) établie au Chapitre IV, le déplacement moyen ($\overline{X}_{i*}$) est dû à la contribution des différents termes suivants :

a) le premier terme $\dfrac{2\,t \int_{-\infty}^{\infty} n_{i*}\; 2\,\overline{B}\; D_{i*}\left(\partial N_i / \partial x\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{i*}\, dx}$

est dû au "vent de lacunes". Ce terme est toujours positif dans notre cas.

b) le deuxième terme $\dfrac{2\,t \int_{-\infty}^{\infty} n_{i*}\left(\partial D_{i*} / \partial N_i\right)\left(\partial N_i / \partial x\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{i*}\, dx}$

est l'effet de la variation du coefficient d'autodiffusion avec la concentration. De 0 à 50 °/₀ at. en fer $\partial D_{Fe*} / \partial N_{Fe*}$ est positif et $\partial D_{Pd*} / \partial N_{Pd}$ est négatif (figure 33) c'est l'inverse entre 50 et 100 at. °/₀ en fer, $\partial D_{Pd*} / \partial N_{Pd}$ est positif, $\partial D_{Fe*} / \partial N_{Fe*}$ est négatif. $\partial N_{Fe} / \partial x$ est toujours négatif, $\partial N_{Pd*} / \partial x$ est toujours positif.

Donc entre 0 et 50 at. °/₀ en fer la contribution de ce deuxième terme est négative pour le fer et pour le palladium, par contre entre 50 et 100 at. °/₀ elle est positive pour les deux éléments.

c) le troisième terme $$\frac{2t \int_{-\infty}^{\infty} n_{i*} \left(- D_{i*} \frac{\partial \log \gamma_i}{\partial N_i} \frac{\partial N_i}{\partial x}\right) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n_{i*} \, dx}$$

exprime l'effet de la non idéalité de la solution.

Entre 0 et 70 at. °/₀ en fer le facteur thermodynamique α est supérieur à l'unité, le terme

$$\frac{\partial \log \gamma_i}{\partial N_i} = \frac{\alpha - 1}{N_i}$$

est donc positif. Entre 70 et 100 at. °/₀ en fer il est négatif. Par conséquent, le terme c) est positif pour le fer, négatif pour le palladium entre 0 et 70 at. °/₀ en fer. Il est négatif pour le fer positif pour le palladium entre 70 et 100 at. °/₀ en fer.

d) le dernier terme x_k est la distance entre le plan de MATANO et le plan de KIRKENDALL ; x_k est toujours négatif dans notre système.

La somme de ces quatre termes nous donne le déplacement moyen théorique de la courbe activité-distance du traceur calculée par rapport au plan de MATANO.

A ce déplacement $(\overline{X}_{i*})_{theor}$ nous avons vu qu'il fallait ajouter un therme $(\overline{X}_{i*})_{dist}$ dû à l'effet KIRKENDALL. Ce terme est toujours négatif dans notre cas. La contribution de ce terme au parcours moyen $(\overline{X}_{i*})$ total n'est pas négligeable et peut être du même ordre de grandeur que l'effet KIRKENDALL.

- Couple n° 1 $Fe / Fe^{*}\ Pd^{*}\ Hf^{181}\ O_2 / Pd$ recuit 70 heures à 1 200°C.

Sur ce couple le terme le plus important est le terme c) dû au facteur thermodynamique. Il est de signe contraire pour les deux éléments, positif pour le fer, négatif pour le palladium. On observe en effet sur la figure 35 A que les déplacements des courbes de dispersion des radioisotopes Fe^{*} et Pd^{*} sont de signes contraires, $(\overline{X}_{Fe*})$ est positif, $(\overline{X}_{Pd*})$ est négatif.

L'accord entre les $(\overline{X})_{exp}$ et les $(\overline{X})_{theor}$ est excellent pour le palladium (1°/$_o$ d'écart), moins bon pour le fer (30°/$_o$ d'écart).

Les centres de gravité G_{Fe*} et G_{Pd*} des courbes d'activité du fer 59 et du palladium 103 sont respectivement à 27, 5 et 50 at. °/$_o$ en fer. Le déplacement des fils x_k est de $-35\mu m$, la concentration du plan de KIRKENDALL est de 44 at. °/$_o$ en fer.

- Couple n° 2 $Fe / Pd^{*}\ H_f\ O_2 / Pd$ recuit 87 heures à 1 200°C.

L'accord entre $(\overline{X}_{Pd*})$ mesuré et $(\overline{X}_{Pd*})$ calculé est très bon (10°/$_o$ d'écart). G_{Pd*} est à 50 at. °/$_o$ Fe. Sur ces deux premiers couples recuits pendant des temps t différents, les centres de gravité G_{Pd} se trouvent à la même concentration. Ceci justifie le changement de variable $\lambda = x / \sqrt{t}$ que nous avons fait pour obtenir les équations (4. 18) et suivantes :

x_k est de $-45\mu m$ $\qquad N_{Fe_k} = 45$ at. °/$_o$ Fe.

- Couple 3 Fe/Pd* Hf*/ Fe Pd 30 , recuit 90 heures à 1 200°C
- x_k = - 57, 5 µm N_{Fe_k} = 57, 5 at. °/₀ Fe.

- Couple 4 Fe/Fe* Hf / Fe Pd 30 , recuit 72 heures à 1 200°C
- x_k = - 50 µ m N_{Fe_k} = 59, 5 at. °/₀ Fe.

Dans ce type de couple le terme prédominant est là encore le terme c) dû à la non-idéalité de la solution solide. Sur le couple 3 , G_{Pd} est à 57, 5 at. °/₀ Fe, sur le couple 4 G_{Fe*} est à 49 at. °/₀ de Fe et on a ($\bar{X}_{Fe*}$) positif , ($\bar{X}_{Pd*}$) négatif. L'accord est très bon entre ($\bar{X}_{Pd*}$) mesuré et calculé (6 °/₀ d'écart). Par contre ($\bar{X}_{Fe*}$) est égal à 65 µ et ($\bar{X}_{Fe*}$) calculé est égal à 167 µ . L'écart entre ces deux valeurs est donc considérable.

Les résultats sont donc meilleurs pour le palladium que pour le fer quel que soit le type de couple considéré. Plusieurs explications sont possibles. D'une part nous avons constaté que la dispersion des résultats était beaucoup plus importante pour les comptages du fer 59 avec la méthode des copeaux que pour le palladium 103 avec la méthode de GRUZIN (figure 35). Ceci peut amener une forte erreur sur la position du centre de gravité G_{Fe}. D'autre par MEYER et SLIFKIN /58/ dans leurs expériences sur les Au Ag attribuent à la porosité les écarts constatés entre les déplacements moyens mesurés et calculés dans le cas de l'Au^{195}. Dans notre type de couple les pores sont situés côté riche en fer. Or la courbe de dispersion du fer 59 se déplace vers les régions riches en palladium. La présence des pores devrait donc peu influer sur la mesure de ($\bar{X}_{Fe*}$) . De plus, c'est sur le couple 4 où l'écart entre ($\bar{X}_{Fe*}$) calculé et mesuré est le plus fort que la porosité est la moins importante . On peut également penser que l'oxyde de Hf^{181} déposé sur la pastille la moins oxydable, c'est-à-dire le palladium ou l'alliage Fe Pd 30,peut faire barrière à la diffusion du fer 59, d'autant plus que la courbe dispersion du fer se déplace justement vers le côté riche en palladium.

MEYER et SLIFKIN /58/ /87/ /88/ ont proposé une autre méthode d'analyse pour les expériences de traceurs dans le gradient. En portant pour les deux moitiés du couple le logarithme de l'activité du traceur en fonction de x^2 et en prenant pour origine soit le maximum de l'activité /87/ /88/, soit le centre de gravité G_{i*} /58/, ils calculent deux coefficients de diffusion $D'_{i\ max}$ et $D'_{i\ min}$ correspondant aux deux droites obtenues et compris entre les valeurs des coefficients d'autodiffusion des deux alliages qui forment le couple initial. Ils proposent alors pour le flux du traceur j_{i*} une expression du type :

$$j_{i*} = - D'_{i*} \frac{\partial n_{i*}}{\partial x} \qquad (7.22)$$

et ils montrents que :

$$D'_{i*max} - D'_{i*min} = 2 M L_i \qquad (7.23)$$

M et L_i pouvant être calculés à partir de D , D_{i*}, α , f_i et w_i.

Nous pensons que cette théorie de MEYER et SLIFKIN ne repose sur aucune base théorique réelle. Nous pensons, en accord avec MANNING / 59 / que bien que nous obtenions des droites en portant le logarithme de l'activité du traceur en fonction de x^2 , celles-ci ne peuvent être utilisés pour déterminer un coefficient de diffusion étant donné que le gradient de concentration varie.

D'autre part, pour calculer M et L_i, MEYER /87/ /88/ est amené à faire de nombreuses approximations qui ne sont valables que dans le cas très particulier du couple Au Ag où les D_{i*} varient peu avec la concentration et l'on peut assimiler les courbes :

$$n_{i*} \frac{\partial N_i}{\partial x} \qquad \text{et} \qquad \frac{\partial n_{i*}}{\partial x}$$

au facteur multiplicatif M près. Ceci n'est pas valable dans le système Fe Pd où les courbes $\frac{\partial N_i}{\partial x}$ présentent trois points d'inflexion.

De plus, nous avons montré au Chapitre II que le flux j_{i*} était donné par l'équation (2.6). L'expression (7.22) donnée par MEYER appliquant directement à l'éléments i^* la première loi de FICK, n'est pas justifiable.

Ces expériences de traceurs dans le gradient nous ont donc permis une assez bonne vérification de la théorie exposée au Chapitre II. En particulier, l'expression (2.6) du flux j_{i*} semble valable.

CONCLUSION

Nous avons donc montré :

1) Comment tenir compte de la variation de volume molaire d'une solution solide pour le calcul des coefficients de diffusion chimique et intrinsèque tout en conservant la simplicité des équations de Darken.

2) Que les relations d'Onsager ne pouvaient être vérifiées au seul moyen de la théorie phénoménologique de la diffusion chimique basée sur l'application, à l'étude de ce phénomène inversible, de la thermodynamique des systèmes ouverts. Cette théorie ne permet même pas d'accécer à la mesure des coefficients phénoménologiques. Par contre, notre analyse de la théorie atomique de la diffusion chimique, en utilisant les hypothèses simplificatrices proposées par Manning, conduit à une expression simple de ces coefficients et permet leur calcul à partir des paramètres de diffusion fournis par l'expérience.

3) Que l'expression du flux d'un traceur dans un gradient de concentration pouvait s'établir en toute généralité et que son identification avec celle déduite de la théorie phénoménologique permettait d'obtenir une relation simple entre les facteurs de corrélation partiels liés à l'échange de la lacune avec chaque espèce.

4) Que l'effet de vent de lacunes n'est en réalité qu'un effet de corrélation croisée qui apparaît parce que le saut de la lacune est correlé de façon différente avec chacune des espèces. Cet effet peut être identifié avec les influences entre flux des différentes espèces prévues en théorie phénoménologique sous la forme des termes L_{ij}.

D'autre part, nous avons mesuré l'irréversibilité du phénomène de diffusion chimique en calculant la source d'entropie propre au système fer-palladium.

Nous avons vérifié expérimentalement ces théories en faisant des expériences de diffusion chimique, d'effet Kirkendall, d'autodiffusion (traceurs) dans des alliages homogènes et en présence d'un gradient de concentration. Nous avons pu calculer les divers facteurs de corrélation, de même que les mobilités relatives à la diffusion du Fe et du Pd.

Toute la diffusion dans un système binaire peut alors être décrite si on connaît, en fonction de la concentration, le facteur thermodynamique et, soit les coefficients d'autodiffusion, soit les coefficients de diffusion intrinsèque. Nous avons ainsi réussi à donner à la théorie de la diffusion en système binaire une grande cohérence interne qu'elle ne présentait pas jusqu'alors.

Nous pensons que l'effet de corrélation croisée doit pouvoir se généraliser ; c'est-à-dire qu'il devrait être possible de construire une théorie générale de l'effet de vent de lacune en accord avec la théorie phénoménologique dans tous les cas de phénomènes de diffusion.

Dans le sens de cette convergence des théories une autre voie est ouverte. L'alliage imaginé par Manning et sur lequel est basé sa théorie constitue en réalité une solution solide régulière dont l'excès d'entropie est nul. Il serait donc intéressant de chercher à lier la théorie de la diffusion telle que nous l'avons exposée à la théorie quasi chimique des solutions solides. Nous pensons que certains indices théoriques justifieraient cette tentative et qu'en particulier le facteur thermodynamique devrait pouvoir être exprimé en fonction des paramètres de la diffusion seulement.

A N N E X E

EXPRESSION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION CHIMIQUE DANS UN SYSTEME A VOLUME MOLAIRE VARIABLE

STARK / 19 / et WAGNER /20 / suggèrent que le coefficient de diffusion chimique peut s'exprimer au moyen de l'expression :

$$D = \frac{V_m (N_b J_a - N_a J_b)}{\partial N_b / \partial x} = \frac{N_a N_b (v'_a - v'_b)}{\partial N_b / \partial x} \qquad (1.44)$$

où v'_i est la vitesse moyenne de l'espèce i par rapport à un référentiel quelconque. Nous allons voir que cette expression de D peut se déduire de l'équation de FICK généralisée écrite sous les formes (1.31), et (1.36), par SAUER et FREISE / 17 / :

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_a}{\partial x} - n_a W_v \right) \qquad (1.31.1)$$

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial n_b}{\partial x} - n_b W_v \right) \qquad (1.32.2)$$

$$\frac{\partial n_a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{D}{n V_b} \cdot \frac{\partial n_a}{\partial x} - n_a W_s \right) \qquad (1.36.1)$$

$$\frac{\partial n_b}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{D}{n V_a} \cdot \frac{\partial n_b}{\partial x} - n_b W_s\right) \qquad (1.36.2)$$

où d'après l'équation (1.38)

$$W_s = \int_{x_o}^{x} (V_a - V_b) \frac{\partial}{\partial x} \cdot \left(\frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial x}\right) dx \qquad (1.38)$$

En posant :

$$\lambda = \frac{x - x_m}{\sqrt{t}} \qquad (A.1)$$

x_m étant une abscisse fixe, nous avons : $W_s = \dfrac{h(\lambda)}{\sqrt{t}}$ (A.2)

$$W_s = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_{-\infty}^{\lambda} (V_a - V_b) \frac{d}{d\lambda} \left(\frac{D}{n V_b} \frac{d n_a}{d\lambda}\right) d\lambda \qquad (A.3)$$

L'équation (1.36) s'écrit alors :

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d n_a}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(\frac{D}{n V_b} \frac{d n_a}{d\lambda} - n_a h(\lambda)\right)$$

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{d n_b}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda}\left(\frac{D}{n V_a} \frac{d n_b}{d\lambda} - n_b h(\lambda)\right) \qquad (A.4)$$

On peut intégrer de $-\infty$ à λ. On obtient :

$$\int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\lambda}{2} \frac{d n_a}{d\lambda} d\lambda = -\frac{D}{n V_b} \frac{\partial n_a}{\partial \lambda} + n_a h(\lambda) \qquad (A.5)$$

$$\int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\lambda}{2} \frac{d n_b}{d\lambda} d\lambda = -\frac{D}{n V_a} \frac{\partial n_b}{\partial \lambda} + n_b h(\lambda) \qquad (A.6)$$

Si nous éliminons $h(\lambda)$ entre les équations (A.5) et (A.6) nous trouvons :

$$n_b \int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\lambda}{2} \frac{d n_a}{d\lambda} d\lambda - n_a \int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\lambda}{2} \frac{d n_b}{d\lambda} d\lambda =$$

$$= D \left(\frac{n_a}{n V_a} \frac{d n_b}{d\lambda} - \frac{n_b}{n V_b} \frac{d n_a}{d\lambda} \right) \qquad (A.7)$$

$$= n_a D_b \frac{d n_b}{d\lambda} - n_b D_a \frac{d n_a}{d\lambda} \qquad (A.8)$$

Faisons un calcul identique pour W_v à partir de l'équation (1.31) . En faisant le changement de variable (A.1) W_v peut se mettre sous la forme

$$W_v = \frac{\varphi(\lambda)}{\sqrt{t}} \qquad (A.9)$$

On porte (A.9) dans l'équation (1.31) on intègre de $-\infty$ à λ puis on élimine $\varphi(\lambda)$, on trouve alors en accord avec SAUER et FREISE :

$$n_b \int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\lambda}{2} \frac{d n_a}{d\lambda} d\lambda - n_a \int_{-\infty}^{\lambda} \frac{\lambda}{2} \frac{d n_b}{d\lambda} d\lambda =$$

$$D \left(n_a \frac{d n_b}{d\lambda} - n_b \frac{d n_a}{d\lambda} \right) \qquad (A.10)$$

La comparaison des équations (A.8) et (A.10) permet d'écrire l'équation suivante :

$$D \left(n_a \frac{d n_b}{d\lambda} - n_b \frac{d n_a}{d\lambda} \right) = n_a D_b \frac{d n_b}{d\lambda} - n_b D_a \frac{d n_a}{d\lambda} \qquad (A.11)$$

d'où en divisant par $\sqrt{t}$ et en simplifiant par n :

$$D\left(N_a \frac{\partial n_b}{\partial x} - N_b \frac{\partial n_a}{\partial x}\right) = N_a D_b \frac{\partial n_b}{\partial x} - N_b D_a \frac{\partial n_a}{\partial x}$$

$$= N_b J_a - N_a J_b$$

avec $n_i = \frac{N_i}{V_m}$ le développement conduit :

$$D\left(\frac{N_a}{V_m}\frac{\partial N_b}{\partial x} - \frac{N_a N_b}{V_m^2}\frac{\partial V_m}{\partial x} - \frac{N_b}{V_m}\frac{\partial N_a}{\partial x} + \frac{N_a N_b}{V_m^2}\frac{\partial V_m}{\partial x}\right) =$$

$$= N_b J_a - N_a J_b \qquad (A.12)$$

d'où :
$$D \frac{1}{V_m}\frac{\partial N_b}{\partial x} = N_b J_a - N_a J_b$$

et
$$D = \frac{V_m (N_b J_a - N_a J_b)}{\frac{\partial N_b}{\partial x}} = \frac{N_a N_b (v'_a - v'_b)}{\frac{\partial N_b}{\partial x}} \qquad (A.13)$$

v'_a et v'_b sont les vitesses moyennes des particules a et b dans le référentiel W_s pour une concentration donnée.

On doit cependant noter que la différence des vitesses $v'_a - v'_b$ est un invariant quel que soit le référentiel. Cette différence exprime la vitesse des particules du type a par rapport à la vitesse des particules du type b .

BIBLIOGRAPHIE

/1/ - J. MEIXNER - Ann. physik 43, p.244 (1943)

/2/ - I. PRIGOGINE - Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles
Dunod (Paris) et Desoer (Liège) (1947).

/3/ - I. PRIGOGINE - CR. Acad. Sci. Paris, 222, 278 (1946)

/4/ - I. PRIGOGINE - Bull Roy Acad. Belg, cl. Sc. (5), 32, 30 (1946)

/5/ - F. FER - Thermodynamiques des systèmes ouverts -
Cours à l'Ecole des Mines de Paris -

/6/ - L. ONSAGER - Phys. rev., 37, p.405 (1931)

/7/ - L. ONSAGER - Phys. rev., 38, p.2265 (1931)

/8/ - L. ONSAGER - Ann. N.Y. Acad. Sci. 46, p.241 (1946)

/9/ - H.B.G. CASIMIR - Rev. Mod. Phys, 17, p. 343 (1945)

/10/ - S.R. DE GROOT - Thermodynamic of irreversible processes
North Holland, Amsterdam, 1952.

/11/ - E.O. KIRDENDALL et A.D. SMIGELKAS
Trans. A.I.M.E., 171, p. 130 (1947)

/12/ - S.R. DE GROOT et P. MAZUR - Non equilibrium thermodynamics,
North Holland, Amsterdam (1962)

/13/ - F. BAILLY et Y. MARFAING - Acta met. 14, p. 1801 (1966)

/14/ - Y. ADDA et J. PHILIBERT - La diffusion dans les solides
Presse universitaire de France, Paris, (1966)

/15/ - R.E. HOWARD et A.B. LIDIARD -
Report on progress in physics, 27, 161, (1964).

/16/ - C. MATANO - Japan J. Physics, 8, p. 109 (1933).

/17/ - F. SAUER et V. FREISE - Elektrochrem 66, p. 353, (1962).

/18/ - F. FER - Communication personnelle.

/19/ - S. PRAGER - J. Chem. Phys. 21, p. 1344 , (1953)

/20/ - R.W. BALLUFFI - Acta Met., 8, 12 (1960)

/21/ - J. CRANK - The mathematics of diffusion Oxford University Press, (1956)

/22/ - F.J.J. VAN LOO - Acta Met, 18, p. 10 (1970)

/23/- J.P. STARK - Acta Met. 14, p. 228 , (1966)

/24/ - C. WAGNER - Acta Met., 17, p. 99 (1969)

/25/ - L. TRIMBLE, D. FINN et A. COSGAREA - Acta Met, 13, Mai (1965)

/26/ - L. S. DARKEN - Trans. AIME, 175, p. 184, 1948

/27/- U. DEHLINGER - Z. Physik, 102, p. 633, (1936)

/28/ - J.F. CORNET - Rapport CEA 4369, 1972

/29/ - J.F. CORNET - J.C.P.S. - 1972, vol 33 pp. 1675 - 84

/30/ - D. CALAIS, J.P. GOMEZ, C. REMY - Article à paraître au J.P.C.S.

/31/ - Y. ADDA, G. BREBEC, N.V. DOAN, M. GERL, J. PHILIBERT
Colloque thermodynamique Matières Nucléaires et Transport Atomique.
AIEA Vienne 1965 SM 66/52 et SM 66/54.

/32/ - GERL Thèse Orsay (1968)

/33/ - A. EINSTEIN - Zeit. Elektrochemie 14, p. 235, 1908
Ann Phys., 7, p. 549 , (1905).

/34/ - A. EINSTEIN - Ann Phys. 17, p. 549 (1905).

/35/ - J. BARDEEN et C. HERRING - Imperfections in nearly perfect crystals
Wiley ed. New York, p. 261, (1950).

/36/ - J. R. MANNING, Physical review, 124, p. 470 (1961)

/37/ - K. COMPAAN et Y. HAVEN - Trans. Faraday Soc. 52 p. 786 (1956).

/38 / - A.D. LE CLAIRE - Phil. Mag. 3, p. 921 (1958)

/39/ - A.R. ALLNATTet S.A. RICE - Journal of Chem. Phys. 33, p. 573 (1960)

/40/ - J.R. MANNING - Physical Review, 139, A 126 (1965)

/41/ - J.R. MANNING - "Diffusion kinetics for atoms in crystals"
édité par D. Van Nostrand Co, Inc, (1968) New York

/42/ - J.R. MANNING - Acta Met. 15, p. 817 (1967).

/43/ - NGUYEN VAN DOAN - Thèse présentée à la Faculté d'ORSAY , (1971)

/44/ - J. R. MANNING - Z.R. Naturforsh, 26 a, p. 69, (1971)

/45/ - A.T. GRIGORJEW - I Izvest Inst. Platiny 98 p.25, (1931)

/46/ - M. FALLOT - Ann. Phys. 10, p. 291, (1938)

/47/ - M. FALLOT - C.R. Acad. des Sciences Paris 20, p. 1465, (1937)

/48/ - R. HULTGREN et A. ZAPFFE - Trans. AIME, 133, p. 58 (1939)

/49/ - R. HULTGREN et A. ZAPFFE - Nature, 142, 395, (1938)

/50/ - E. RAUB, H. BEESKOW, O. LOEBICH - z. Metallk, 54, p. 549

/51/ - N. SIMENEL et D. CALAIS - C.R. Acad. Sciences 253, p. 1446 (1961)

/52/ - N. HOUSSEAU et D. CALAIS - Rapport CEA n° 3214 (1963)

/53/ - Th. HEUMANN et R. IMM - Z. Phys. Chem. 201, 168 (1952)

/54/ - V. RUTH, G.W. POWEL - Acta Met, 12 p.264(1964)

/55/ - Y. ADDA , A. KIRIANENKO - J. Mat. Nucl. 2, p. 120, (1959)

/56/ - P.L. GRUZIN - Dokl - Akad - Nank 86 p. 281 (1952)

/57/ - G. SEIBEL - These Université de PARIS (1963)

/58/ - R.O. MEYER et L.M. SLIFKIN - Phys. Review 149, p. 556 (1966)

/59/ - J.R. MANNING - Phys. Review, 116, 69, (1959)

/60/ - Y. ADDA, J. PHILIBERT; H. FARAGGI - Rev. metal. 54, p. 597, 1957

/61/ - F.S. BUFFINGTON, I.D. BAKALAR, M. COHEN -
The Physic of powder metallurgy, MC. Graw Hill N.Y. 1951

/62/ - N.L. PETERSON - Phys. Review, 136 p. 568, 1964

/63/ - M. BENDAZOLLI, M. BEYELER - Note CEA, 531 , (1965)

/64/ - R. THIESEN et D. VOLLATH, Table des coefficients d'atténuation massique des rayons X, Verlag Stahlersen, M.B.H. Düsseldorf 1967.

/65/ - M. DUPUY, Thèse ORSAY, juillet 1967.

/66/ - M.A. BETHE, Ann. Physik - 5, p. 325, (1940).

/67/ - G.D. ARCHARD - J. of Applied physics, 32 , p. 1505 (1961)

/68/ - H. KULENKAMPFF et W. SPYRA - Seitschrift für Physik, 137, p. 416 (1954)

/69/ - J. PHILIBERT, Métaux, corrosion, Industries n° 465, p. 157, n° 466 p. 216, n° 469, p. 325 (1964)

/70/ - C. MONTY, A. ZEMSKOFF et Y. ADDA - Rapport CEA R. 3839 (1969)

/71/ - J.F. CORNET - Communication personnelle.

/72/ - I.B. BOROWSKIY, I.D. MARCHUKOVA et Y. E. UGAST Fiz metal metalloved, 22, p.858 (1956)

/73/ - I.D. MARCHUKOVA - Acad. of Sciences of the USSR, p. 49 (1964)

/74/ - P. GUIRALDENQ - Thèse Paris (1964)

/75/ - T. HEUMANN, R. IMM - Phys. Chem. Solids 29, 1613, (1968)

/76/ - C.E. BIRCHENAL et H.W. HEAD Trans. A.I.M.E. 206, 1336, (1956)

/77/ - A. MUAN et K. SCHWERDTFEGER - Acta Met, 13, p. 509 (1965)

/78/ - A. KUBIK et C.B. ALCOCK - Acta Met. 17, p. 437 (1969).

/79/ - A. VIGNES et C.E. BIRCHENALL - Acta Met. 17, p. 437 (1969)

/80/ - N.H. NACHTRIEB, J. PETIT et J. WEHRENBERG J. Chem, Phys. 26, p. 106 (1957)

/81/ - H.A. RESING, N.H. NACHTRIEB J. Phys. Chem, Solids 21, p. 40 (1961)

/82/ - D. LAZARUS - Solid State Physics, 10, p. 71 (1960)

/83/ - W.C. MALLARD, A.B. GARDNER, R.F. BASS et L.M. SLIFKIN Phys. Rev. 129 p. 617 (1963).

/84/ - R.F. PEART, D.H. TOMLIN Acta Met, 10, p. 123 (1962)

/85/ - R.N. HART, R.E. HOFFMAN et D. TURNBULL , Acta Met. 5, 74 (1957).

/86/ - A.B. LIDIARD - Phil. Mag. 5, p. 1171 (1960)

/87/ - M.H. GREENE, A.P. BATRA, R.C. LOWEL, R.O. MEYER et L.M. SLIFKIN Phys. Stat. Sol, 5, 365 (1971).

/88/ - R.O. MEYER Physical review, 163, p 641, 3, (1967).

Manuscrit reçu le 17 septembre 1973

Comparaison entre D , coefficient de diffusion chimique corrigé de la variation de volume molaire (équation 1.40) et D_M , coefficient de diffusion chimique calculé par la méthode classique de MATANO.

TABLEAU I

Couple Fe / Pd recuit à 1 250°C

N_{Fe} at. °/o	$D_M \times 10^9$ cm^2 s^{-1}	$D \times 10^9$ cm^2 s^{-1}	$\frac{\Delta D}{D}$
0,975	0,126	0,110	15,139 °/o
0,9120	0,152	0,136	11,75 °/o
0,7960	0,279	0,261	7,39 °/o
0,7000	0,585	0,559	4,58 °/o
0,6500	0,927	0,897	3,37 °/o
0,6030	1,362	1,329	2,86 °/o
0,5500	2,075	2,041	1,67 °/o
0,5030	2,525	2,500	1,00 °/o
0,4020	4,872	4,886	+ 0,30 °/o
0,3040	4,017	4,073	+ 1,37 °/o
0,2040	1,976	2,02	+ 2,54 °/o
0,0995	0,716	0,739	+ 3,07 °/o
0,0300	0,275	0,285	+ 3,62 °/o
0,0095	0,229	0,238	+ 3,69 °/o

TABLEAU II

Couple Fe / Fe Pd 30 recuit à 1 250°C

N_{Fe}	$D_{M'} \times 10^9$ cm^2 s^{-1}	$D \times 10^9$ cm^2 s^{-1}	$\frac{\Delta D}{D}$
0,98	0,1068	0,095	12,8 °/o
0,93	0,138	0,125	9,7 °/o
0,82	0,264	0,249	6 °/o
0,7	0,566	0,5495	3 °/o
0,6	1,25	1,25	1 °/o
0,5	2,70	2,71	0,4 °/o
0,4	4,02	4,07	1,2 °/o
0,32	2,71	2,75	1,4 °/o

TABLEAU III

Couple Pd / Fe Pd 61,6 recuit à 1 250°C

N_{Fe} at. °/₀	$D_M \times 10^{11}$ cm^2 s^{-1}	$D \times 10^{11}$ cm^2 s^{-1}	$\frac{\Delta D}{D}$
60,33	73,9090	73,9089	
54,82	118,401	118,401	
50,10	282,868	282,868	
44,77	377,435	377,435	
40,05	516,731	516,732	
35,77	556,338	556,338	$< 2 \times 10^{-4}$ °/₀
29,22	389,546	389,547	
24,75	286,144	286,145	
20,17	166,506	166,507	
9,15	67,862	67,863	
4,74	45,394	45,396	
1,50	27,283	27,287	

TABLEAU IV

		Méthode de HEUMANN		Méthode de DARKEN	
		Courbe non corrigée	Courbe corrigée	Courbe non corrigée	Courbe corrigée
Couple Fe/ Pd recuit 318 660 sec à 1 250°C	N_{Fe}	46,8 °/₀ at.	46,85 °/₀ at	46,80 °/₀ at	46,85 °/₀ at
	D_M et D	$3,31 \times 10^{-9}$	$3,32 \times 10^{-9}$	$3,31 \times 10^{-9}$	$3,32 \times 10^{-9}$
	D_{Fe} et d'_{Fe}	$4,203 \times 10^{-9}$	$4,30 \times 10^{-9}$	$4,202 \times 10^{-9}$	$4,196 \times 10^{-9}$
	D_{Pd} et d'_{Pd}	$2,313 \times 10^{-9}$	$2,31 \times 10^{-9}$	$2,30 \times 10^{-9}$	$2,326 \times 10^{-9}$
	x_k	- 81 µm	- 86 µm	- 81 µm	- 86 µm
Couple Pd/Fe Pd 61 recuit 232 560 sec à 1 250°C	N_{Fe}	36,62 °/₀ at	36,70 °/₀ at	36,62 °/₀ at	36,70 °/₀ at
	D_M et D	$4,60 \times 10^{-9}$	$4,60 \times 10^{-9}$	$4,60 \times 10^{-9}$	$4,60 \times 10^{-9}$
	D_{Fe} et d'_{Fe}	$5,783 \times 10^{-9}$	$5,880 \times 10^{-9}$	$6,03 \times 10^{-9}$	$6,05 \times 10^{-9}$
	D_{Pd} et d'_{Pd}	$2,55 \times 10^{-9}$	$2,39 \times 10^{-9}$	$2,12 \times 10^{-9}$	$2,10 \times 10^{-9}$
	x_k	- 65 µm	- 69 µm	- 65 µm	- 69 µm
Couple Fe/Fe Pd 31 recuit 232 560 sec à 1 250°C	N_{Fe}	57,75 °/₀ at	57,72 °/₀ at	57,75 °/₀ at	57,72 °/₀ at
	D_M et D	$1,62 \times 10^{-9}$	$1,58 \times 10^{-9}$	$1,62 \times 10^{-9}$	$1,58 \times 10^{-9}$
	D_{Fe} et d'_{Fe}	$2,28 \times 10^{-9}$	$2,26 \times 10^{-9}$	$2,25 \times 10^{-9}$	$2,26 \times 10^{-9}$
	D_{Pd} et d'_{Pd}	$1,136 \times 10$	$1,08 \times 10^{-9}$	$1,15 \times 10^{-9}$	$1,09 \times 10^{-9}$
	x_k	- 50 µm	- 54 µm	- 50 µm	- 54 µm

D_{Fe} et D_{Pd} sont les coefficients de diffusion intrinsèques mesurés sur la courbe concentration-pénétration expérimentale.

d'_{Fe} et d'_{Pd} sont les coefficients de diffusion intrinsèques mesurés sur la courbe "corrigée".

TABLEAU V

N° échant.	Sonde C_o Fe	Sonde $100-C_o$ Pd	Analyse chimique MRC C_1	Analyse chimique CEA C_2
1	9,5	11,36	9,07	9,46
2	21,8	23,7	20,02	21,85
3	31,7	32,5	30,4	30,05
4	42,5	41	42,7	42,2
5	51,6	50,6	50,5	51
6	61	58,3	59,8	60
7	71,8	72,6	69,6	70,1
8	80,9	80,9	81,2	80,9
9	89,9	90,04	89,1	90

N.B. - L'alliage n° 4 a été recoulé : l'analyse à la sonde a donné une teneur en fer de 45 °/₀ .

TABLEAU VI

Densités calculées à partir des mesures de RAUB / 50 / et de HULTGREN ET ZAPFE / 48 /

	$N_{at.}$ °/₀ Fe	a x 10^{-8} cm	$V = a^3$ x 10^{-24} cm^3	D g/cm^3		N_{at} °/₀ Fe	a / 48 / x 10^{-8} cm	V x 10^{-24} cm^3	D
	0	3,890	58,856	12,002		0	3,8827	58,5331	12,06
	15	3,861	57,827	11,271		10	3,8680	57,8707	11,62
	20	3,859	57,464	11,125		12,7	3,8626	57,6287	11,52
	25	3,853	57,202	10,88		20	3,8535	57,2223	11,17
	30	3,845	56,844	10,72		23,4	3,8496	57,0487	11,005
	40	3,826	56,005	10,21		29,3	3,8367	56,47725	10,73
	42	3,821	55,786	10,136		40,2	3,8177	55,6422	10,27
	48	3,800	54,872	9,934		48,1	3,8015	54,9370	9,92
	52	3,800	54,872	9,813		60,5	3,7746	53,7790	9,36
	60	3,781	54,053	9,343		65,6	3,7568	53,0217	9,17
	70	3,740	52,313	9,012		70	3,7400	52,3136	9,012
extrapolé	80	3,696	50,489	8,67	extrapolé	80	3,6960	50,4888	8,67
	90	3,642	48,307	8,36		90	3,642	48,307	8,36
	100	3,580	45,881	8,08		100	3,580	45,881	8,08

TABLEAU VII

Comparaison entre les densités mesurées et les densités calculées sur les différents alliages FePd

Echant. n°	Concentration en at. °/₀ fer	Densité (moyenne) mesurée	Densité calculée
Pd	0	12	12,0
1	9,5	11,53	11,61
2	21,8	11,05	11,03
3	31,7	10,58	11,6
4	45	10,08	10,03
5	51,6	9,803	9,74
6	61	9,396	9,36
7	71,8	8,940	8,94
8	80,9	8,63	8,61
9	89,9	8,29	8,34
Fe	100 °/₀	7,88	8,08

TABLEAU VIII

Variation des coefficients de diffusion chimique avec la température et la concentration

N_{Fe} at.°/₀ Fe	1 250°C	1 200°C	1 150°C	1 100°C
10	$7,3 \pm 0,6 \times 10^{-10}$ cm^2 s^{-1}	$3,50 \pm 0,30 \times 10^{-10}$ cm^2 s^{-1}	$1,53 \pm 0,13 \times 10^{-10}$ cm^2 s^{-1}	$0,85 \pm 0,70 \times 10^{-10}$ cm^2 s^{-1}
20	$19,1 \pm 1,5$	$10 \pm 0,8$	$4,6 \pm 0,37$	$2,5 \pm 0,16$
30	$40 \pm 3,2$	$19,5 \pm 1,6$	$9,8 \pm 0,78$	$5 \pm 0,4$
40	$44 \pm 3,5$	$20,5 \pm 1,7$	$10,5 \pm 0,84$	$5,4 \pm 0,432$
50	$27 \pm 2,2$	$12,5 \pm 1,0$	$6,4 \pm 0,51$	$3,2 \pm 0,256$
60	$13,4 \pm 1,1$	$6,0 \pm 0,5$	$3 \pm 0,24$	$1,45 \pm 0,108$
70	$5,5 \pm 0,5$	$2,50 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,11$	$0,58 \pm 0,0464$
80	$2,6 \pm 0,2$	$1,10 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,05$	$0,21 \pm 0,0168$
90	$1,43 \pm 0,2$	$0,55 \pm 0,05$	$0,31 \pm 0,03$	$0,11 \pm 0,008$

TABLEAU IX

Comparaison entre les D mesurés par BOROVSKIY / 71 /, MARCHUKOVA / 72 / et les nôtres

T ⟶	1 150°C	1 150°C / 71 /	1 100°C	1 100°C / 72 /
N_{Fe}				
10	1,5 $\times 10^{-10}$ $cm^2 s^{-1}$	2,29 $\times 10^{-10}$ $cm^2 s^{-1}$	0,7 $\times 10^{-10}$ $cm^2 s^{-1}$	1,17 $\times 10^{-10}$ $cm^2 s^{-1}$
20	4,6	5,94	1,1	3,67
30	9,8	14,4	3,3	6,08
40	10,5	16,3	3,5	5,62
50	6,3	14,2	2,8	3,66
60	3	6,54	1,35	1,87
70	1,3	2,5	0,52	0,58
80	0,6	1,2	0,31	0,25
90	0,31	0,75	0,096	0,16

TABLEAU X

Energies d'activation et facteurs de fréquence relatifs aux coefficients de diffusion chimique et intrinsèques

N_{Fe}	Q Kcal/mole	D_o $cm^2 s^{-1}$	Q = 35 T_f	Q'_{Fe} Kcal/mole	d'_{oFe} $cm^2 s^{-1}$	Q'_{Pd} Kcal/mole	$d'_{o\,Pd}$ $cm^2 s^{-1}$
	relatifs aux D			relatifs aux d'_{Fe}		relatifs aux d'_{Pd}	
10	60,81	0,32	58,9				
20	57,50	0,29	57				
30	57,82	0,70	56,1	57,02	0,61	61,84	1,82
35				58,07	0,93	62,53	2,57
40	58,19	0,82	55,44	57,61	0,78	52,53	2,67
45				58,27	0,82	62,46	2,12
50	59,08	0,68	55,37	58,65	0,74	63,05	1,92
55				58,30	0,48	61,96	0,89
60	61,57	0,76	55,7				
70	61,77	0,34	56,63				
80	68,37	0,14	58,03				
90	69,25	0,10	60,13				

TABLEAU XI

Coefficients de diffusion chimique et coefficients de diffusion intrinsèques mesurés au plan de KIRKENDALL de différents types de couples incrémentaux

	Couple Fe Pd 40/Pd	Couple Fe Pd 60/Pd	Couple Fe Pd 50/FePd 30	Couple Fe/Pd	Couple FePd60/FePd40	Couple Fe/FePd 30
1250°C N_{Fe}	27,8	35,5	41,6	46,6	52,9	57,75
1250°C D	$3,4\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$4,6\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$4,2\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$3,3\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$2,35\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$1,58\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}
1250°C d'_{Fe}	3,7x "	5,3x "	4,7x "	4,2x "	3,02x "	2,26x "
1250°C d'_{Pd}	2,8x "	3,3x "	3,4x "	2,3x "	1,75x "	1,08 "
1200°C N_{Fe}	28,3	35,4	41,5	46,1	52,9	58
1200°C D	$1,8\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$2,24\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$1,9\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$1,5\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$1,0\times10^{-9}$ cm^2 sec^{-1}	$6,8\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}
1200°C d'_{Fe}	2,15x "	2,6 "	2,2 "	1,9 "	1,2 "	4,8 "
1200°C d'_{Pd}	0,97x "	1,5 "	1,6 "	1,06 "	0,85 "	3,5 "
1150°C N_{Fe}	28,2	35,4	41,9	46,4	52,7	57,8
1150°C D	9×10^{-10} cm^2 sec^{-1}	$1,1\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$0,96\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$7,9\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$5,2\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$3,5\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}
1150°C d'_{Fe}	10 x "	19 x "	11,5x	10 x	5,9x	5,2x "
1150°C d'_{Pd}	6,2x "	8,0x "	7,2x	5,4x	4,5x	2,3x "
1100°C N_{Fe}	28,3	35,6	40,2	46,5	52,4	58,1
1100°C D	$4,56\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$5,7\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$5,4\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$3,9\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$2,6\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}	$1,7\times10^{-10}$ cm^2 sec^{-1}
1100°C d'_{Fe}	5,3 x "	6,8 x "	6,3 "	4,7 "	3,8 "	2,6 "
1100°C d'_{Pd}	2,7x "	3,8 x "	3,2 "	3,0 "	1,5 "	1,1 "

TABLEAU XII

Variation des coefficients D_{Fe*} et D_{Pd*} avec la concentration à 1 200°C
(moyenne des résultats expérimentaux)

Echant. n°	Concentration at. °/₀ Fe	D_{Fe*} x 10^{10} cm^2 s^{-1}	D_{Pd*} x 10^{10} cm^2 s^{-1}
Pd pur	0	1,52 ± 0,06	0,630 ± 0,15
1	9,5	1,70 ± 0,12	1,22 ± 0,1
2	21,8	2,87 ± 0,1	2,11 ± 0,005
3	31,7	4,82 ± 0,05	3,10 ± 0,13
4	45	5,70 ± 0,5	3,12 ± 0,14
5	51,6	5,75 ± 0,1	3,3 ± 0,1
6	61	4,72 ± 0,1	2,62 ± 0,2
7	71,8	3,58 ± 0,3	2,12 ± 0,2
8	80,9	2,71 ± 0,3	1,78 ± 0,1
9	89,9	1,45 ± 0,1	1,17 ± 0,02
Fer pur	100	0,574 ± 0,1	0,543 ± 0,6

TABLEAU XIII

Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

Couple n°	$(\overline{X}_{Pd*})_{exp}$	$(\overline{X}_{Pd*})_{theor}$	$(\overline{X}_{Pd*})_{dist}$	$(\overline{X}_{Pd*})_{total}$	$(\overline{X}_{Fe*})_{exp}$	$(\overline{X}_{Fe*})_{theor}$	$(\overline{X}_{Fe*})_{dist}$	$(\overline{X}_{Fe*})_{total}$
1 Fe/Pd	- 85 μ	- 43 μ	- 43 μ	- 86 μ	155 μ	131,7 μ	- 28,7 μ	103 μ
2 Fe/Pd	- 95 μ	- 60 μ	- 47 μ	- 107 μ				
3 Fe/ FePd30	- 45 μ	- 21 μ	- 26,7 μ	- 47,7 μ				
4 Fe/ FePd30					65 μ	276 μ	- 109 μ	167 μ

TABLEAU XIV

Calcul du facteur thermodynamique d'après les mesures de KUBIK / 77 /

N_{Fe}	α à 850°C KUBIK	α à 1 000°C KUBIK	α extrapolé à 1 200°C
0	1	1	0
5	1,6	1,61	1,4
10	2,6	2,12	1,7
15	3,6	2,68	1,8
20	4,9	3,6	2,5
25	6	5,7	5,2
30	6,23	6	5,75
40	4,6	4	4,25
45	4	3,7	2,9
50	2,85	3	2,2
55	2	2,15	1,7
60	1,17	1,33	1,34
65	0,85	0,88	1,1
70	0,52	0,70	0,95
75	0,35	0,54	0,75
80	0,22	0,41	0,55
85	0,12	0,31	0,45
90	0,04	0,23	0,40
98	0,2	0,74	0,6
100	1	1	1

TABLEAU XV

Loi de NACHTRIEB EN T_f/T

T_f °K	N°	N_{Fe}	D_{Pd}*	D_{Fe}*	$\frac{T_f}{T}$	D_{Pd}* calculé	D_{Fe}* calculé
			$x10^{10}$ cm^2 sec^{-1}			$x10^{10}$ cm^2 sec^{-1}	
1825	Pd		0,62	1,52	1,240	0,62	0,42
1683	1	9,5	1,2	1,7	1,143	3,2	2,5
1630	2	21,8	2,21	3	1,110	5,7	5,4
1602	3	31,7	3	4,8	1,090	8	6,4
1584	4	45	3,3	5,7	1,075	10	8,4
1582	5	51,6	3,2	5,71	1,074	10	8,4
1591	6	61	2,8	4,7	1,080	9,6	7,5
1618	7	71,8	2,2	3,6	1,098	7	5,5
1658	8	80,9	1,7	2,7	1,126	4,4	3,3
1718	9	89	1,15	1,4	1,166	2,2	1,7
1807	Fe		5,4	0,57	1,227	7,5	0,57

TABLEAU XVI

Comparaison entre les coefficients de diffusion chimique calculés à partir de l'équation (7. 14) et les coefficients de diffusion chimique mesurés à 1200°C

N_{Fe} at. °/₀	$D \times 10^{10}$ cm^2 s^{-1} mesurés	R	$D \times 10^{10}$ cm^2 s^{-1} calculés
0	1,41	1	1,14
5	2	1,008	2,04
10	3,5	1,014	2,77
15	6,2	1,015	3,53
20	10	1,016	6,22
25	15,5	1,02	16,43
30	19,5	1,019	22,85
35	21,8	1,019	25,14
40	20,5	1,017	20,91
45	16,3	1,019	14,36
50	12,5	1,016	10,25
55	8,8	1,019	7,05
60	6	1,018	4,97
65	3,8	1,021	3,58
70	2,5	1,021	2,56
75	1,6	1,017	1,73
80	1,1	1,013	1,02
85	0,74	1,007	0,65
90	0,55	1,002	0,45
95	0,44	1,0007	0,47
100	0,38	1	0,46

TABLEAU XVII

Calcul des facteurs de corrélation et des coefficients de diffusion intrinsèques

à partir des coefficients d'autodiffusion à 1 200°C

N_{Fe}	$r_{Pd} = f_v^{Fe}$	$r_{Fe} = f_v^{Pd}$	f_{Fe}	f_{Pd}	d'_{Pd} calculés	d'_{Fe} calculés	d'_{Pd} mesurés	d'_{Fe} mesurés
					$\times 10^{10}$ cm^2 sec^{-1}		$\times 10^{10}$ cm^2 sec^{-1}	
0	0,615	1	0,48	0,78				
5	0,810	1,01	0,63	0,789				
10	0,904	1,0107	0,706	0,789				
15	0,935	1,0115	0,73	0,79				
20	0,940	1,0154	0,73	0,793				
25	0,920	1,0266	0,72	0,80				
28,33	0,913	1,035	0,713	0,808	14,15	24,27	9,7	21,5
30	0,912	1,037	0,712	0,810				
35	0,906	1,050	0,708	0,82				
35,4	0,907	1,051	0,709	0,821	15,28	28,95	15	26
40	0,910	1,062	0,722	0,828				
41,55	0,913	1,062	0,713	0,83	11,7	23,02	16	22
45	0,918	1,067	0,717	0,83				
46,1	0,918	1,071	0,717	0,837	8,25	16,77	10,6	19
50	0,924	1,076	0,722	0,84				
52,9	0,930	1,078	0,727	0,842	5,56	11,18	8,5	12
55	0,934	1,081	0,73	0,844				
58	0,942	1,081	0,736	0,844	4,21	8,27	4,8	9,5
60	0,944	1,084	0,737	0,847				
65	0,953	1,088	0,744	0,85				
70	0,962	1,090	0,75	0,85				
75	0,970	1,092	0,758	0,853				
80	0,978	1,089	0,764	0,85				
85	0,986	1,084	0,77	0,847				
90	0,994	1,044	0,776	0,816				
95	0,998	1,037	0,779	0,81				
100	1	1,014	0,78	0,79				

TABLEAU XVIII

Calcul des facteurs de corrélation f_v^{Pd} et f_v^{Fe} et des coefficients d'autodiffusion à partir des coefficients de diffusion chimique et intrinsèques

	N_{Fe} °/₀ at. Fe	f_v^{Fe}	f_v^{Pd}	$(D_{Fe*})_{calc.}$	$(D_{Pd*})_{calc}$	$(D_{Fe*})_{exp}$	$(D_{Pd*})_{exp}$
				x 10^{10} cm^2 sec^{-1}		x 10^{10} cm^2 sec^{-1}	
	30	0,939	1,0257	7,46	5,55		
	35	0,9355	1,0344	8,96	6,41		
	40	0,9495	1,0336	10,92	8,17		
1250° C	45	0,955	1,0336	12,97	9,74		
	50	0,9465	1,0536	14,23	9,60		
	55	0,9425	1,0702	13,19	8,24		
	60	0,9475	1,0787	10,98	6,72		
	30	0,9300	1,0296	3,88	2,77	4,4	2,9
	35	0,9260	1,0395	4,677	3,20	5,1	3,13
	40	0,9420	1,0386	5,66	4,07	5,5	3,3
1200° C	45	0,9470	1,0433	6,77	4,81	5,7	3,35
	50	0,9390	1,0610	7,28	4,64	5,75	3,29
	55	0,9420	1,0709	6,7	4,18	5,4	3,1
	60	0,9445	1,0832	5,74	3,37	4,9	2,85
	30	0,9160	1,0356	1,93	1,29		
	35	0,9200	1,0427	2,33	1,54		
	40	0,9575	1,0283	2,83	1,89		
1150° C	45	0,9400	1,0490	3,20	2,16		
	50	0,9290	1,0710	3,41	2,17		
	55	0,9440	1,0684	3,20	1,91		
	60	0,9420	1,0870	2,86	1,65		
	30	0,9080	1,0390	0,90	0,58		
	35	0,9105	1,0477	1,09	0,68		
	40	0,9325	1,0449	1,26	0,85		
1100° C	45	0,9330	1,0548	1,48	0,95		
	50	0,9330	1,0670	1,52	0,93		
	55	0,9360	1,0782	1,54	0,90		
	60	0,9385	1,0922	1,36	0,75		

TABLEAU XIX

Mobilités calculées à 1 200°C à partir des coefficients d'autodiffusion (figure 33)

et des facteurs de corrélation (Tableau XVI)

N_{Fe} at.%	$m_{Pd^*} = D_{Pd^*} / RT$	$m_{Fe^*} = D_{Fe^*} / RT$	$m_{FeFe^*} = \frac{L_{FeFe^*}}{n_{Fe^*}}$	$m_{PdPd^*} = \frac{L_{PdPd^*}}{n_{Pd^*}}$	$m_{FeFe} = \frac{L_{FeFe}}{n_{Fe}}$	$m_{PdPd} = \frac{L_{PdPd}}{n_{Pd}}$	$m_{FePd} = \frac{L_{FePd}}{n_{Fe}}$	$m_{PdFe} = \frac{L_{FePd}}{n_{Pd}}$
0	$2,138 \times 10^{-14}$	$5,159 \times 10^{-14}$	0×10^{-14}	$0,599 \times 10^{-14}$	$5,159 \times 10^{-14}$	$2,737 \times 10^{-14}$	$1,444 \times 10^{-14}$	0×10^{-14}
5	3,055	5,33	0,117	0,784	5,446	3,838	1,367	0,067
10	4,243	5,94	0,223	1,028	6,163	5,271	1,440	0,159
15	5,600	7,196	0,372	1,278	7,568	6,879	1,642	0,290
20	7,128	9,199	0,625	1,509	9,824	8,637	1,947	0,485
25	8,486	12,050	1,084	1,613	13,134	10,099	2,290	0,764
30	9,843	14,935	1,649	1,674	16,584	11,518	2,540	1,087
35	10,624	17,312	2,266	1,588	19,578	12,213	2,588	1,391
40	11,201	18,839	2,788	1,478	21,627	12,680	2,487	1,658
45	11,371	19,348	3,152	1,332	22,500	12,703	2,266	1,852
50	11,168	19,518	3,474	1,139	22,992	12,307	1,991	1,988
55	10,522	18,330	3,488	0,942	21,818	11,465	1,641	2,002
60	9,674	16,633	3,353	0,758	19,986	10,432	1,304	1,950
65	8,757	14,935	3,349	0,598	18,285	9,355	1,019	1,964
70	7,807	13,068	2,909	0,445	15,977	8,252	0,745	1,738
75	6,789	11,202	2,604	0,319	13,806	7,108	0,526	1,578
80	5,770	9,165	2,214	0,220	11,379	5,990	0,350	1,394
85	4,752	7,128	1,781	0,140	8,909	4,892	0,233	1,069
90	3,903	4,922	1,267	0,092	6,189	3,996	0,116	1,005
95	2,749	3,191	0,855	0,033	4,045	2,783	0,038	0,736
100	1,833	1,935	0,542	0	2,4765	1,833	0	0,513

TABLEAU XX

Calcul des mobilités à partir des coefficients de diffusion intrinsèques

N_{Fe}	m_{FeFe*}	m_{PdPd*}	m_{Fe*}	m_{Pd*}	m_{FeFe}	m_{PdPd}	m_{FePd}	$m_{Pd\,Fe}$
1 250°C								
30	$2,4853 \times 10^{-14}$	$3,2434 \times 10^{-14}$	$24,491 \times 10^{-14}$	$18,2206 \times 10^{-14}$	$26,9764 \times 10^{-14}$	$21,464 \times 10^{-14}$	$4,3594 \times 10^{-14}$	$1,8490 \times 10^{-14}$
35	3,5468	3,3594	29,4156	21,0440	32,9624	24,4034	4,6957	2,5374
40	4,0224	3,9658	35,8503	26,8220	39,8727	30,7873	5,2996	3,0096
45	6,2277	4,3334	42,5804	31,9763	48,8081	36,3097	7,7035	4,6768
50	7,7900	3,5617	46,7170	31,5167	54,5070	35,0784	5,2791	5,2557
55	8,038	2,5539	43,3026	27,0518	51,3406	29,6057	4,0880	5,0215
60	7,1914	1,7764	36,4727	22,0617	43,6641	23,8381	2,9024	4,4013
1 200°C								
30	1,3829	1,6481	13,1704	9,4025	14,5533	11,0506	2,3089	0,9872
35	1,9670	1,6980	15,8757	10,8622	17,8427	12,5602	2,4816	1,3458
40	2,5975	2,0010	19,2125	13,8153	21,8100	15,8163	2,7826	1,8678
45	3,4436	2,1255	22,9803	16,3272	26,4239	18,4527	2,9918	2,4464
50	4,2133	1,7246	24,7114	15,7501	28,9247	17,4747	2,7057	2,6855
55	4,2278	1,3351	22,7427	14,1887	26,9705	15,5238	2,1399	2,6377
60	3,922	1,1293	19,4840	11,4392	23,4060	12,5685	1,9234	2,3027
1 150°C								
30	0,7405	0,7754	6,7814	4,5326	7,5219	5,308	1,1600	0,4949
35	1,0315	0,8346	8,1869	5,4111	9,2184	6,2457	1,2626	0,6818
40	1,2827	1,0029	9,9437	6,6409	11,2264	7,6438	1,5016	0,8566
45	1,7203	0,9642	11,3844	7,5896	13,1047	8,5538	1,4283	1,1612
50	2,1028	0,7965	11,9817	7,6247	14,0845	8,4215	1,2521	1,3381
55	2,0778	0,6390	11,2438	6,7111	13,3216	7,3501	1,0705	1,2402
60	2,0379	0,4475	10,0492	5,7976	12,0871	6,2451	0,7756	1,1757
1 100°C								
30	0,3657	0,3563	3,2775	2,1121	3,6432	2,4684	0,5528	0,2356
35	0,5133	0,3739	3,9694	2,4763	4,4827	2,8502	0,5993	0,3202
40	0,6125	0,4366	4,4064	3,0954	5,0189	3,5320	0,6215	0,4302
45	0,8416	0,4285	5,3896	3,4595	6,2312	3,8880	0,6675	0,5401
50	0,9604	0,3776	5,5353	3,3867	6,4957	3,7643	0,6171	0,5876
55	1,0610	0,2976	5,6081	3,2775	6,6691	3,5751	0,5092	0,6200
60	0,9851	0,2054	4,9526	2,7312	5,9377	2,9366	0,3724	0,5432

Liste des figures

Fig. 1 Variation en fonction de la concentration N_b et du facteur de corrélation f_b des rapports

1 A) L_{ab} / L_{aa}

1 B) L_{ab} / L_{bb}

1 C) L_{bb} / L_{aa}

Fig. 2 Diagramme de phases Fe-Pd

Fig. 3 à 5 Micrographie du fer pur, du palladium pur et des alliages Fe Pd.

Fig. 6 Comparaison entre les D_M coefficients de diffusion chimique obtenus par la méthode de MATANO et les D, coefficients de diffusion chimique corrigés de la variation de volume molaire sur un couple Fe/Pd recuit à 1200°C.

Fig. 7 Calcul des coefficients de diffusion intrinsèques par la méthode de HEUMANN.

Fig. 8 Comparaison entre la courbe "corrigée" de la variation du volume molaire et la courbe expérimentale sur un couple Fe/Pd recuit à 1250°C.

Fig. 9 Micrographie après attaque thermique de la zone de diffusion du couple Fe Pd recuit 54 heures à 1200°C.

Fig. 10 Courbes concentration distance obtenue par microanalyse X de ce même couple.

10 A) Dosage avec la raie $L_{\alpha 1}$ du palladium

10 B) Dosage avec la raie $K_{\alpha 1}$ du fer

Fig. 11 Spectre du fer 59.

Fig. 12 Spectre du palladium 103 et de l'americium 241.

Fig. 13 Courbe d'étalonnage du spectre du palladium 103.

Fig. 14 Mesure du coefficient à absorption du palladium 103 dans le fer et le palladium

Fig. 15 Variation du paramètre de la maille c,f c dans la solution solide Fe-Pd en fonction de la teneur en fer.

Fig. 16 Variation de la densité dans les alliages Fe-Pd en fonction de la concentration en fer, densités calculées et densités mesurées.

Fig. 17 Spectre d'émission X d'un alliage Fe-Pd

17 A) Raies $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ du fer

17 B) Raies $L\alpha_1$, $L\beta_1$ du palladium

Fig. 18 Détermination des ξ d'après les expériences de KULENKAMPFF.

Fig. 19 Corrections dans le système Fe-Pd pour les raies Fe $K\alpha_1$ et Pd $L\alpha_1$

Fig. 20 Comparaison entre la courbe concentration pénétration obtenue par microanalyse X sur un même couple en dosant soit en fer soit en palladium.

Fig. 21 Micrographie de la zone de diffusion d'un couple Fe/Pd recuit 120 heures à 1170°C.

Fig. 22 A et B - micrographie d'un couple Fe/Pd recuit 3 jours à 1200°C.

Fig. 23 Micrographie des couples incrémentaux Fe Pd 60 / Fe Pd 40 et Fe Pd 50/ Fe Pd 30.

Fig. 24 Image X et Image électronique de la zone des fils sur un couple Fe Pd 30/Fe

Fig. 25 Courbes concentration pénétration obtenue par microanalyse X des couples

A) Fe/Pd	recuit à 1250°C	88 heures
B) Fe/Fe Pd 30	1100°C	139 heures
C) Fe/Fe Pd 60	1200°C	75 heures
D) Fe Pd 70/Pd	1150° C	93 heures
E) Fe Pd 50/Fe Pd 30	1150°C	93 heures
F) Fe Pd 45/Pd	1150°C	93 heures

Fig. 26 Variation des coefficients de diffusion chimiques avec la concentration à :

1100°C

– couple Fe/Pd

+ couple Fe Pd 44 at. % Fe/Pd

0 couple Fe Pd 60 at. % Fe/Pd

Couple Fe/FePd 30 at.%Fe

Couple Fe Pd 50 at.% Fe Pd 30 at. % Fe

1150°C

° couple Fe/Pd

+ couple Fe Pd 44 at.% Fe/Pd

x couple Fe Pd 51,6 at.% Fe/Fe Pd 30 at. % Fe

° couple Fe Pd 61 at. % Fe/Pd

couple Fe/Fe Pd 30,7 at.%Fe

1200°C

+ couple Fe/Fe Pd 30 at. % Fe

0 couple Fe Pd 60 at. % Fe/Pd

x couple Fe/Pd (1)

y couple Fe/Pd (2)

couple Fe/Fe Pd 61 at.% Fe

° moyenne des D

moyenne des D_W

1250°

° couple Fe/Pd

+ couple Fe/Fe Pd 30,7 at. % Fe

0 couple Fe Pd 61,5 at. % Fe/Fe Pd 30,7 at.% Fe

couple Fe Pd 61,5 at. % Fe/Fe Pd 44,5 at. % Fe

Fig. 27 Variation de D en fonction de 1/T

Fig. 28 Courbes concentration pénétration "corrigées" obtenues avec le programme MATANO - 1 sur les couples

A) Fe Pd 60/Pd recuit à 1200°C, 100 heures

B) Fe /Pd 1200°C, 100 heures

C) Fe Pd 60/Fe Pd 45 1250°C, 64 heures

Fig. 29 Variation des coefficients de diffusion intrinsèques avec la température et la concentration

A) à 1250°C -1150° B) 1100°C

C) à 1200°C

Fig. 30 Variation des coefficients de diffusion intrinsèques en fonction de 1/T

A) d'_{Fe} B) d'_{Pd}

Fig. 31 Détermination du coefficient d'autodiffusion du fer

A) méthode des copeaux

B) méthode de GRUZIN

Fig. 32 A et B - Détermination des coefficients D^*_{Fe} dans les alliages Fe Pd.

Fig. 33 - A et B - Détermination de D_{Pd}^{*} dans les alliages Fe Pd

Fig. 34 Variation de D, D_{Fe}^{*} et D_{Pd}^{*} dans la fonction de N_{Fe}

Fig. 35 Diffusion des traceurs dans un gradient de concentration

A) Couple Fe/Fe ^{59} Pd ^{103} Hf ^{181} O_2/Pd

B) Couple Fe/Pd ^{103}Hf^{181} O_2/Pd

C) Couple Fe/Pd^{103} Hf^{181} O_2/Fe Pd 30

D) Couple Fe/Pd^{103} Hf^{181} O_2/Fe Pd 30

Fig. 36 Variation du facteur thermodynamique α en fonction de N_{Fe}

Fig. 37 Courbe log D/α et $\bar{D}$ en fonction de N_{Fe} à 1200°C

Fig. 38 Courbe log D/α en fonction de N_{Fe} de 1250 à 1100°C

Fig. 39 Variation de $D_{Pd^{*}}^{Fe\,Pd}$ et $D_{Fe^{*}}^{FePd}$ en fonction de T_f/T.

Fig. 40 Comparaison entre les D calculés à partir de l'équation (7.14) et les D_{exp} mesurés à 1200°C.

FIG . 1

VARIATION DES RAPPORTS $\frac{L_{bb}}{L_{aa}}$ $\frac{L_{ab}}{L_{bb}}$

ET $\frac{L_{ab}}{L_{aa}}$ AVEC LA CONCENTRATION

ET LE FACTEUR DE CORRELATION f_b

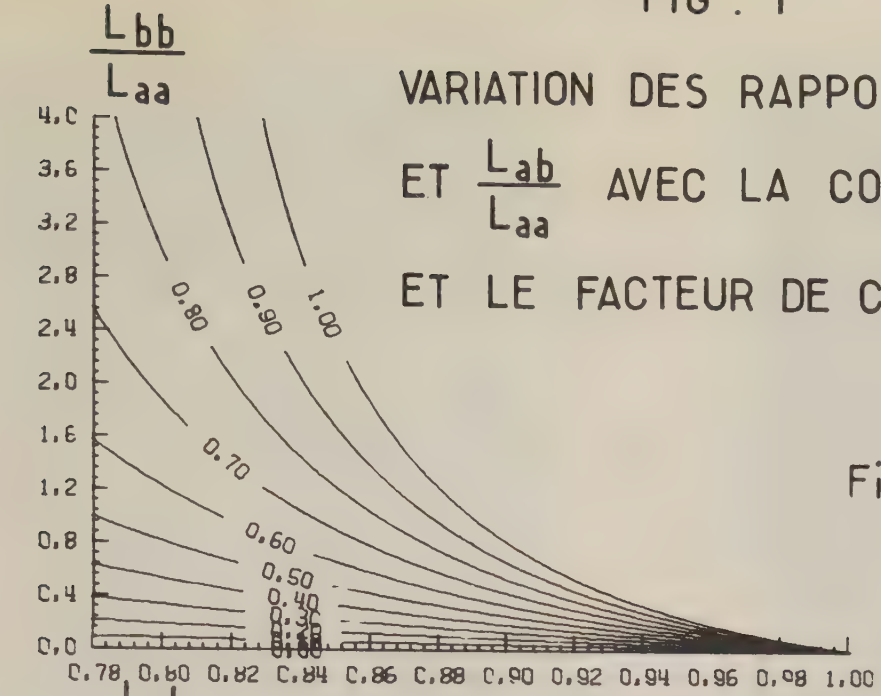


Fig 1.3

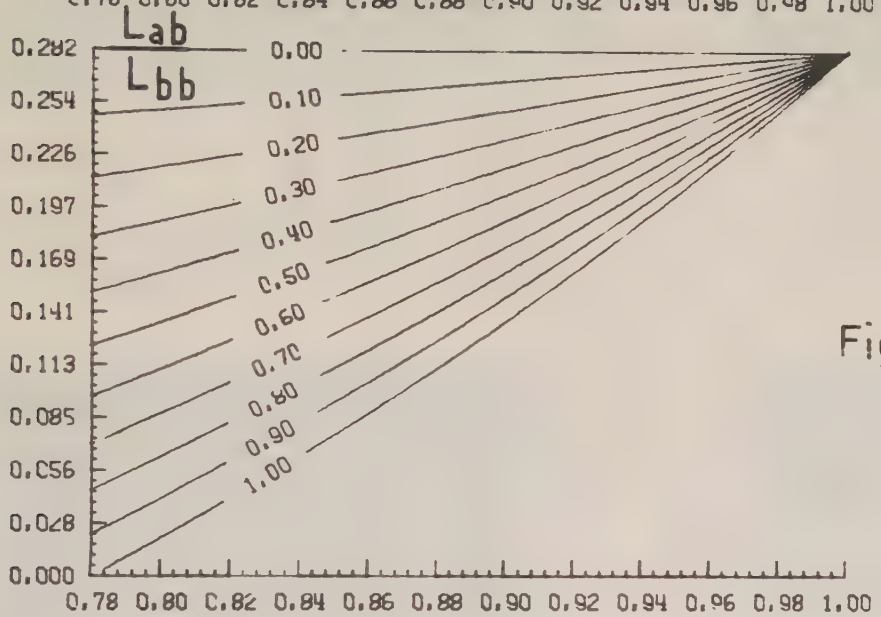


Fig 1.2

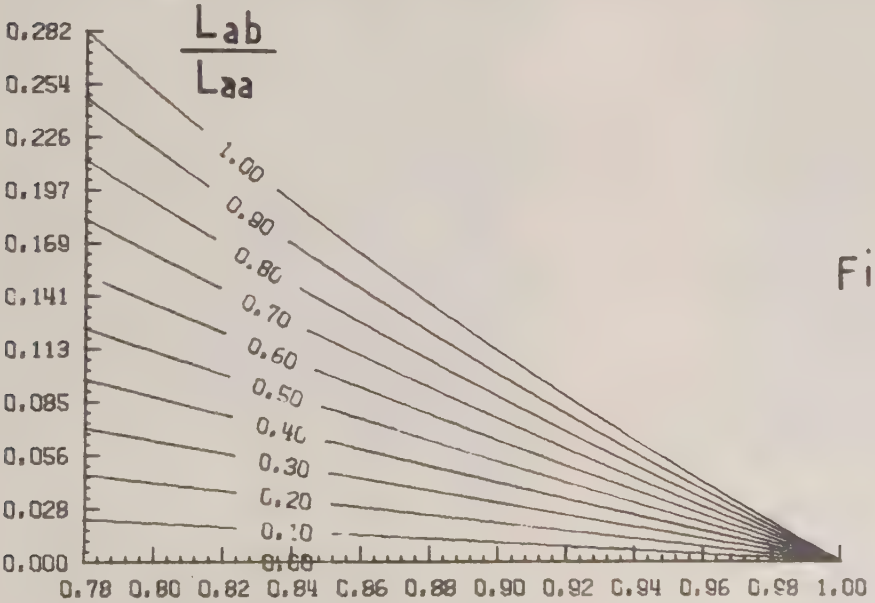


Fig 1.1

FIG. 2

DIAGRAMME DE PHASES FER – PALLADIUM [45] à [50]

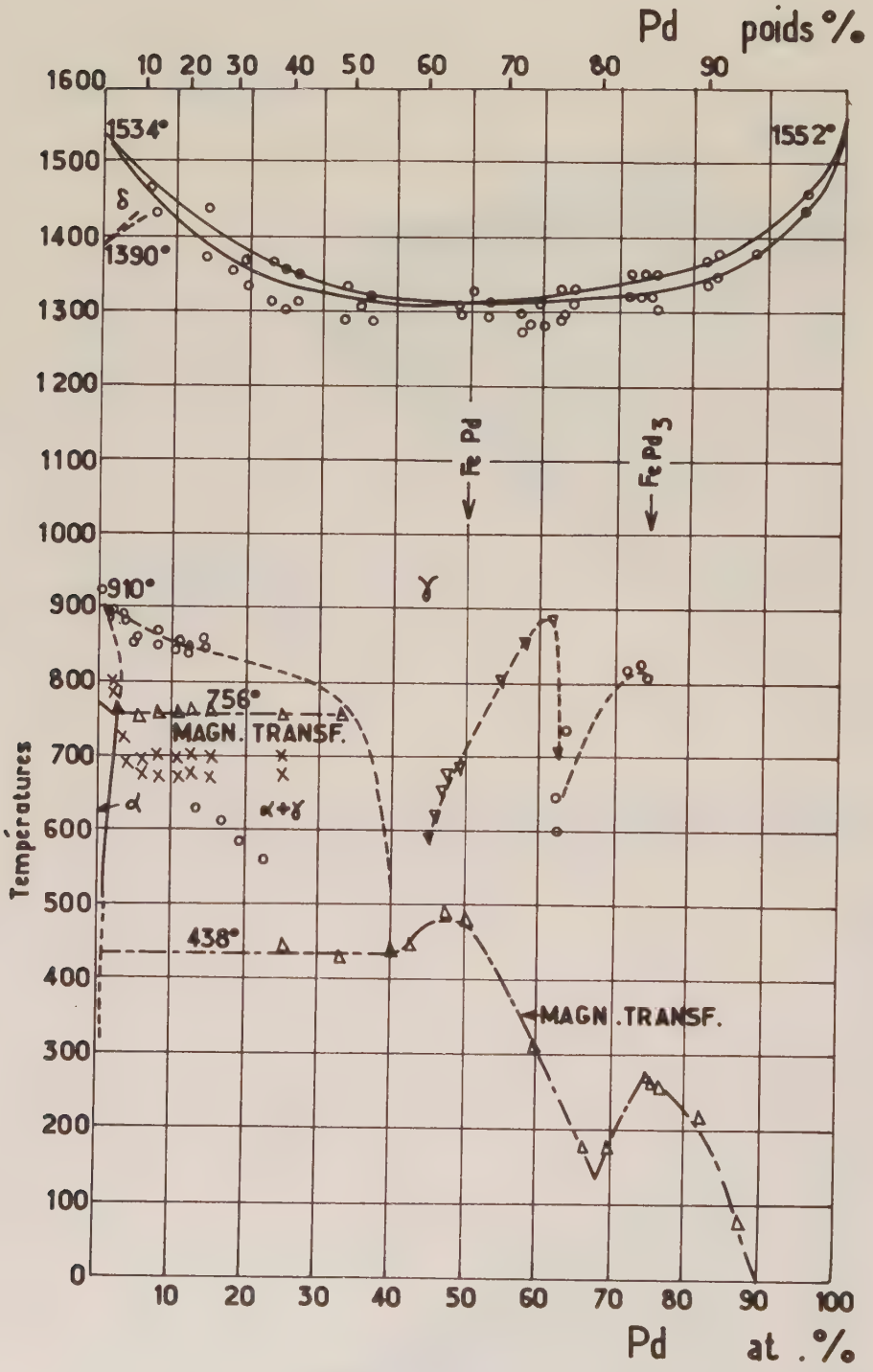
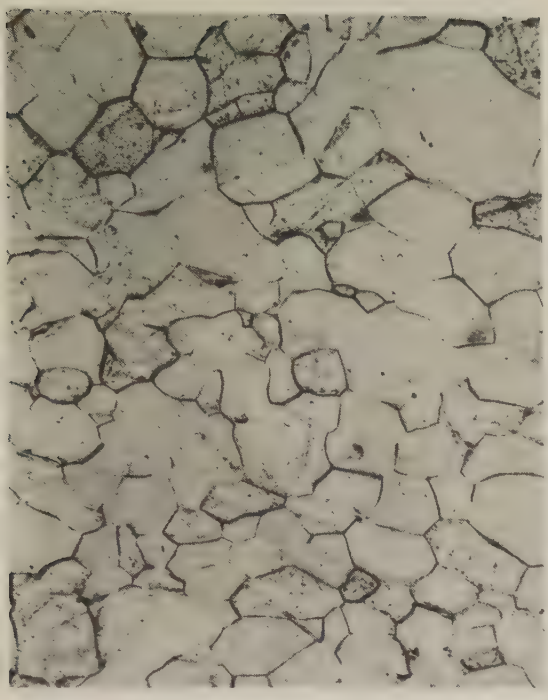
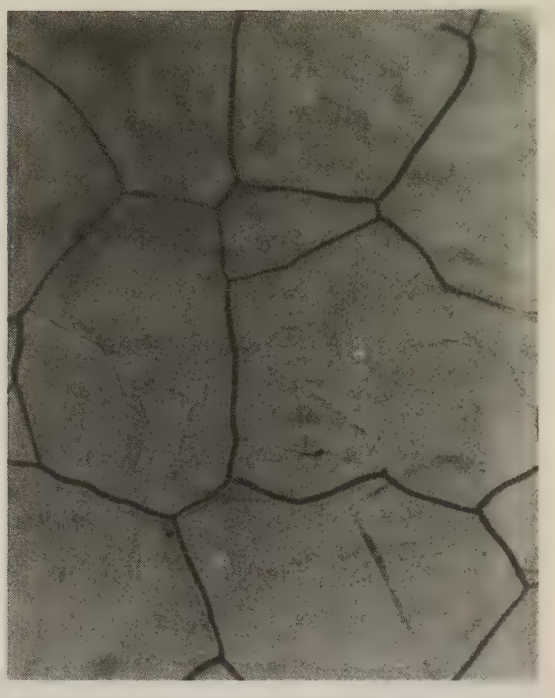


Fig. 3



200 μ

Fer brut de coulée après attaque au nital.

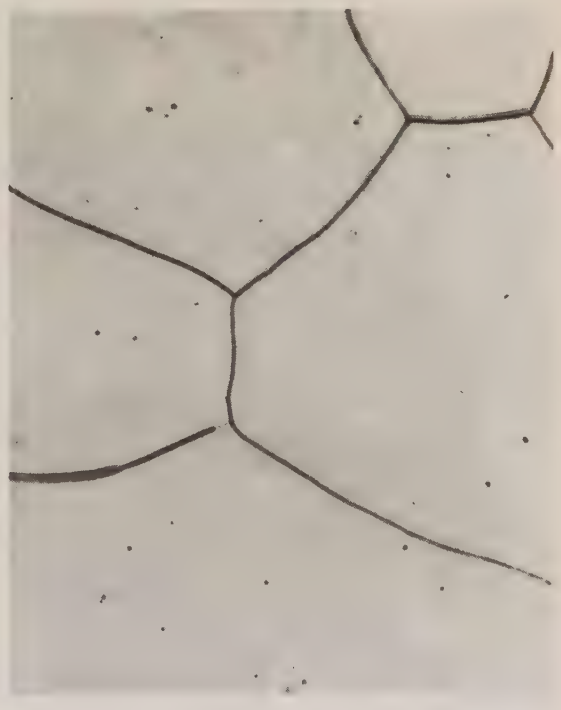


200 μ

Alliage Fe Pd 1 à 9,5 at % en fer après "attaque thermique"

100 μ

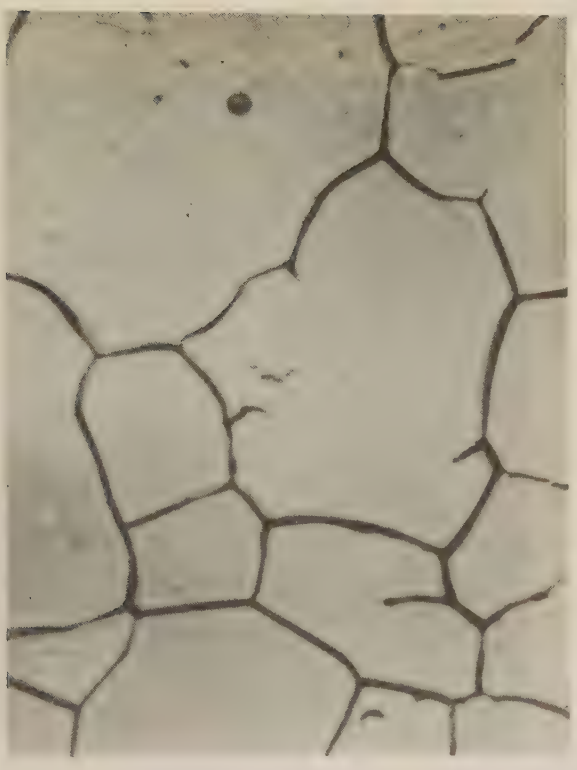
Alliage Fe Pd 1 à 9,5 at % en fer après "attaque thermique"



200 μ

Alliage Fe Pd 2 à 22 at. % en fer après "attaque thermique"

Fig. 4



100 μ

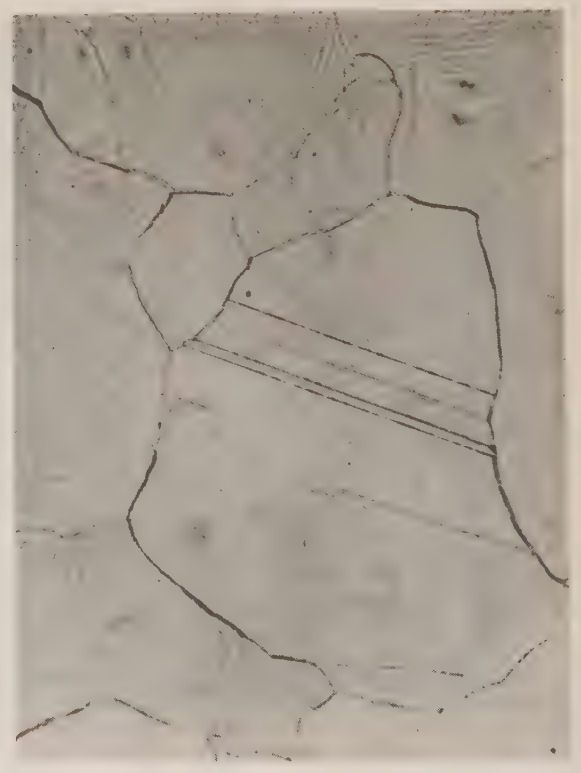
Alliage Fe Pd 3 à 32 at. %
en fer après attaque thermique

200 μ

Alliage Fe Pd 4 à 42 at. %
en fer après attaque thermique

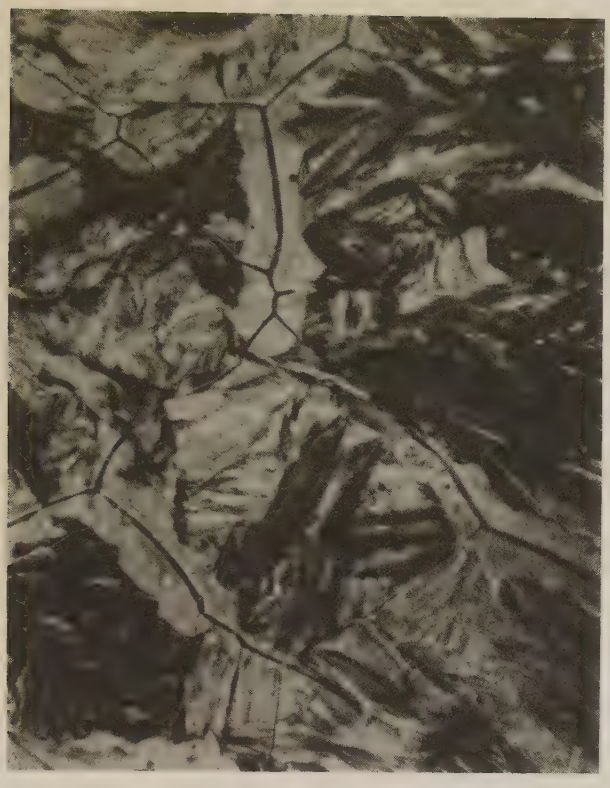
200 μ

Alliage Fe Pd 5 à 51,6 at %
en fer après attaque thermique



Alliage Fe Pd 7 à 71,2 at. %
en fer après attaque thermique

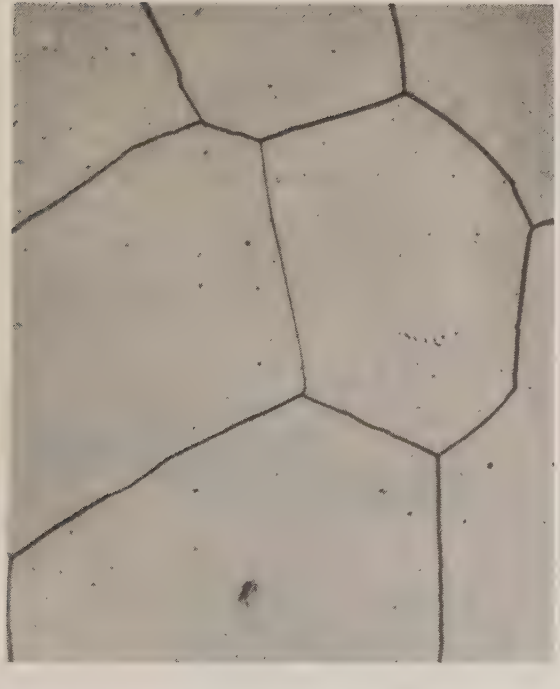
Fig. 5



200 μ

100 μ

Alliage Fe Pd 8 à 81 at. % en fer après attaque thermique



200 μ

Palladium après "attaque thermique"

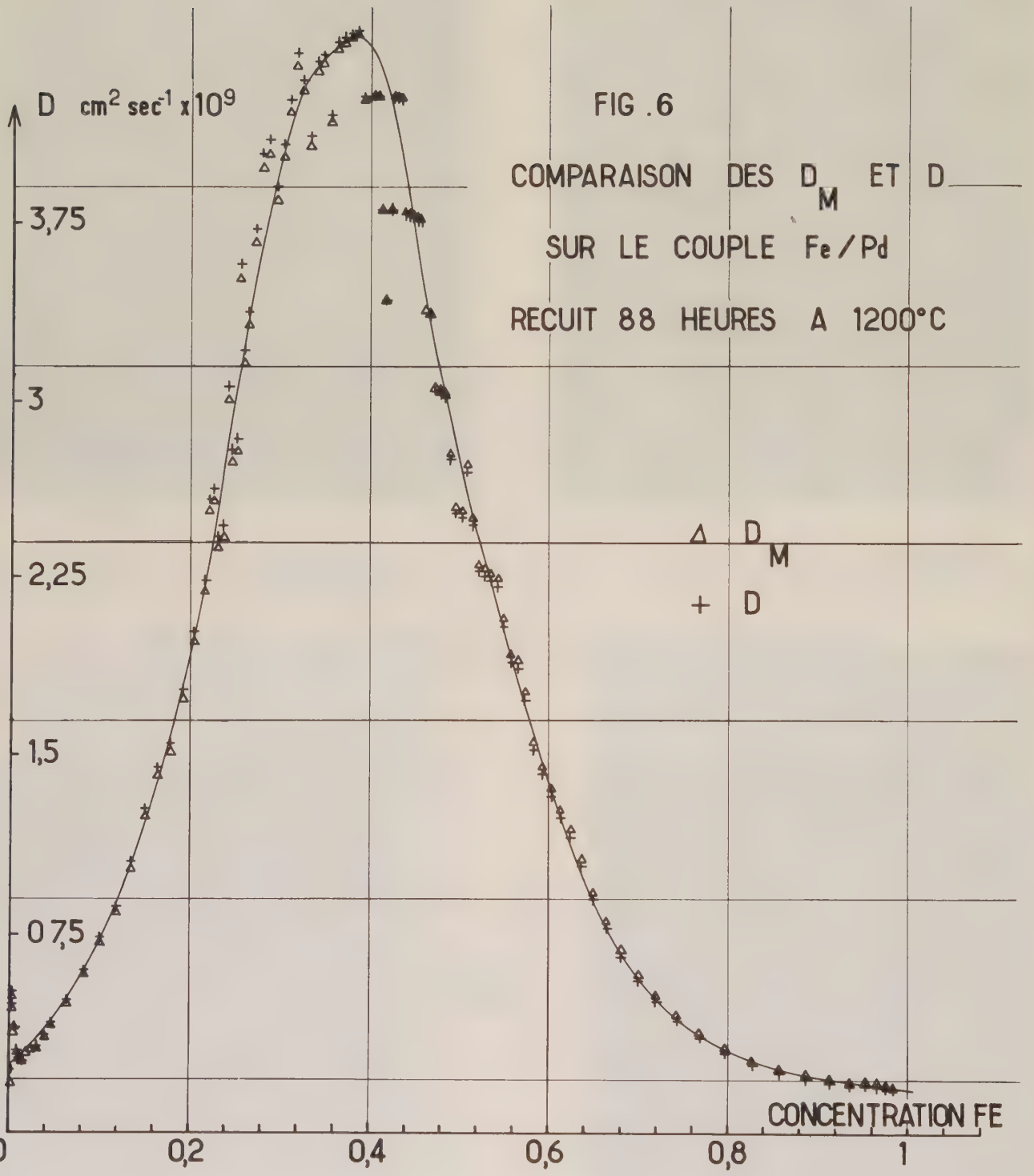


FIG . 6

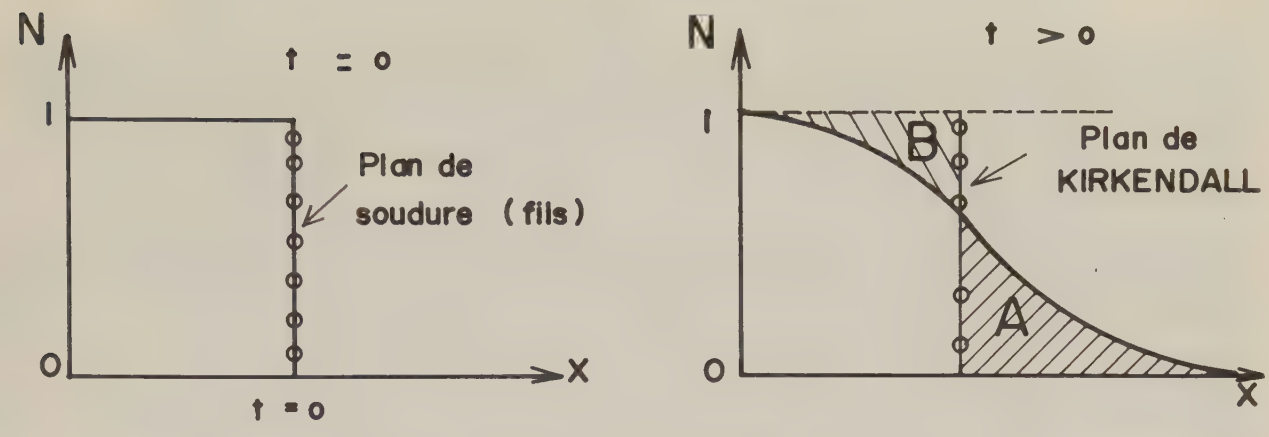
COMPARAISON DES D_M ET D

SUR LE COUPLE Fe / Pd

RECUIT 88 HEURES A 1200°C

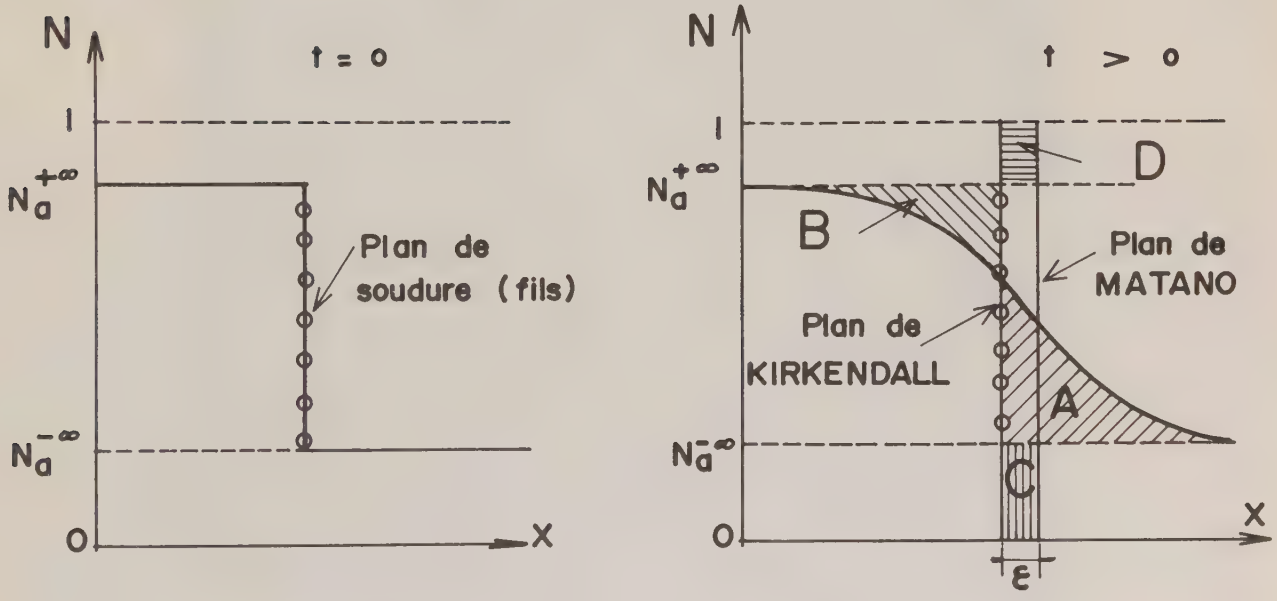
FIG. 7

CALCUL DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION INTRINSEQUES PAR LA METHODE DE HEUMANN



Couple Fe pur / Pd pur : N varie de O à 1

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{A}{B}$$



Couple incremental N varie de $N_a^{-\infty}$ à $N_a^{+\infty}$

$$\frac{d'_a}{d'_b} = \frac{(A+C)}{(B-D)}$$

FIG. 8

SUPERPOSITION DES COURBES CONCENTRATION PENETRATION "CORRIGEES" ET NON CORRIGEES DE LA VARIATION DE VOLUME MOLAIRE SUR UN COUPLE Fe / P D RECUIT 88 HEURES A 1250° C

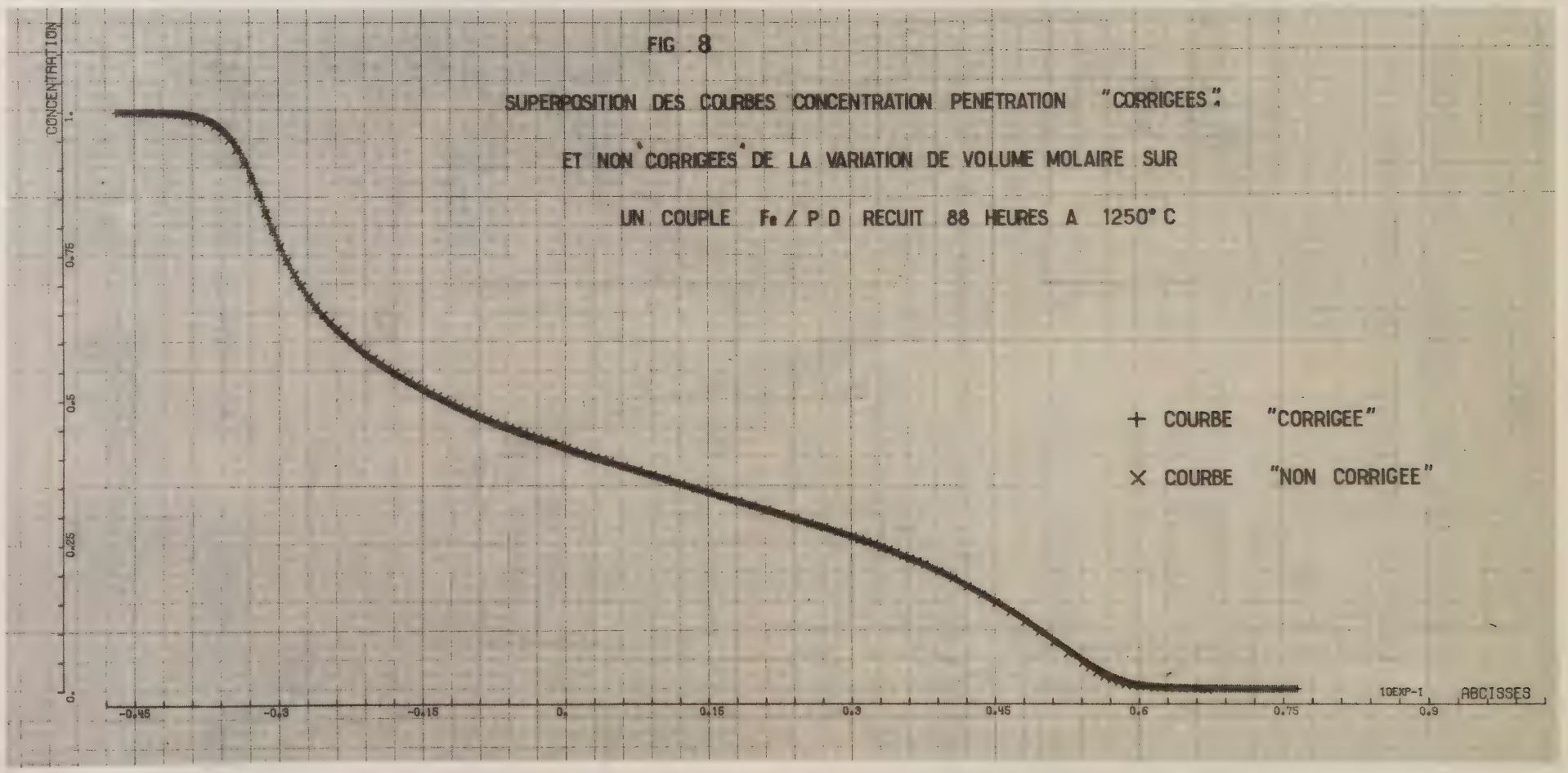
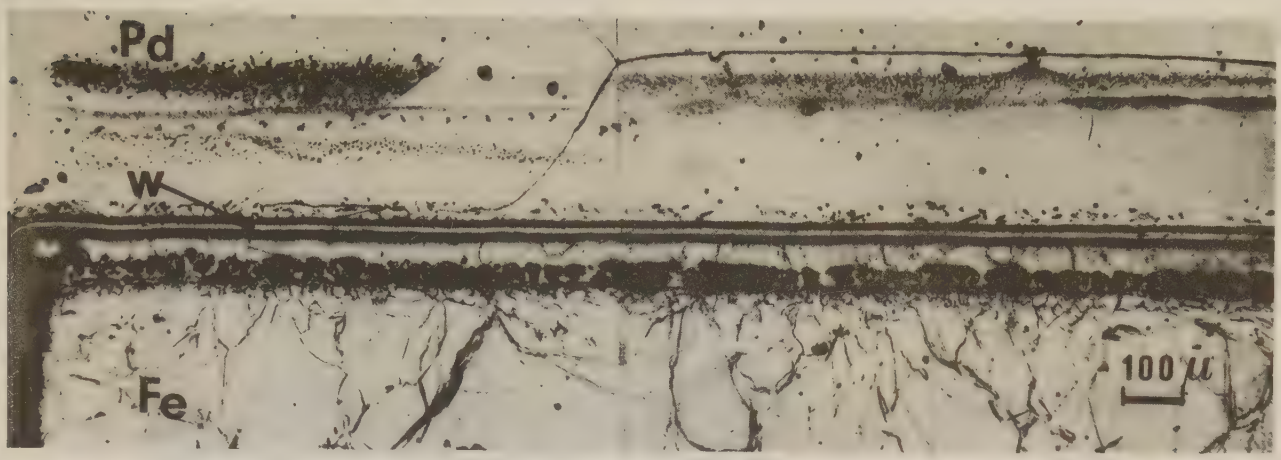


Fig. 9

Micrographie da couple Fe/Pd recuit 54 heures à 1200°C après attaque thermique à 1000°C.



La lame de tungstène occupe toute la section du couple.

FIG. 10 A

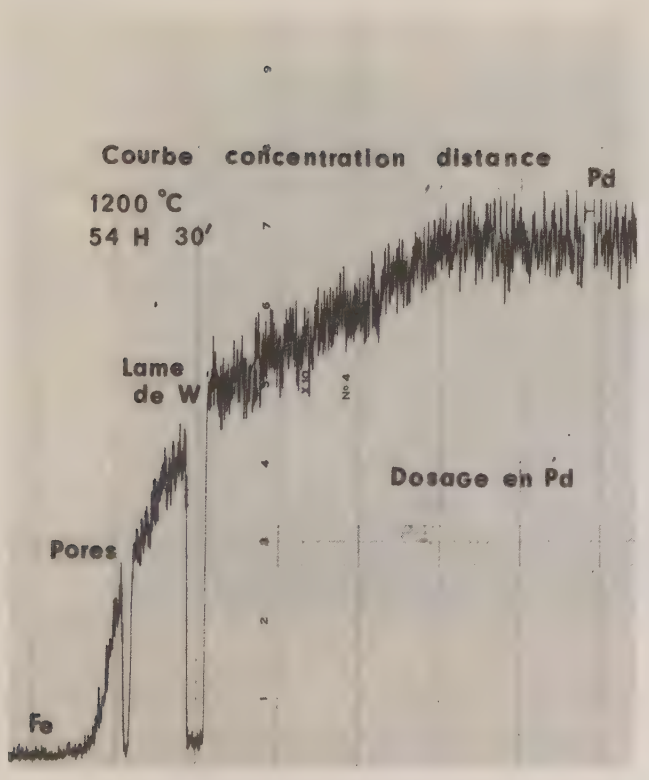


FIG. 10 B

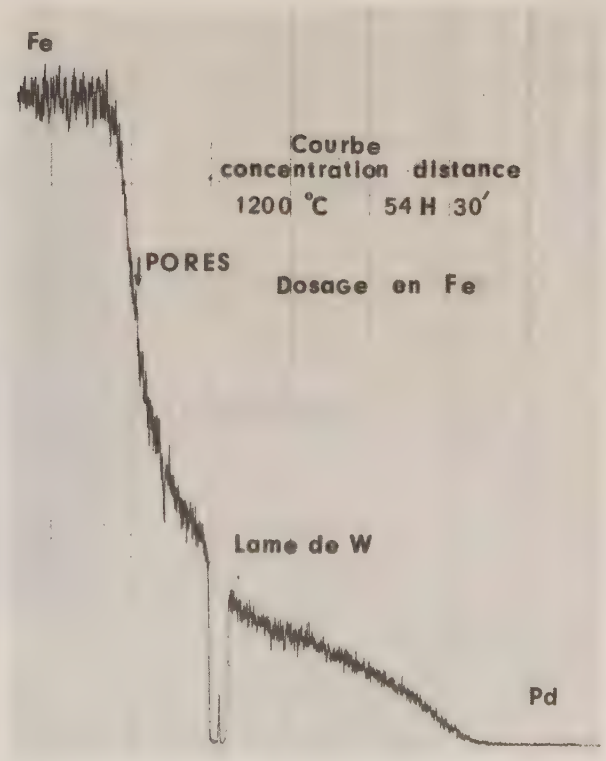
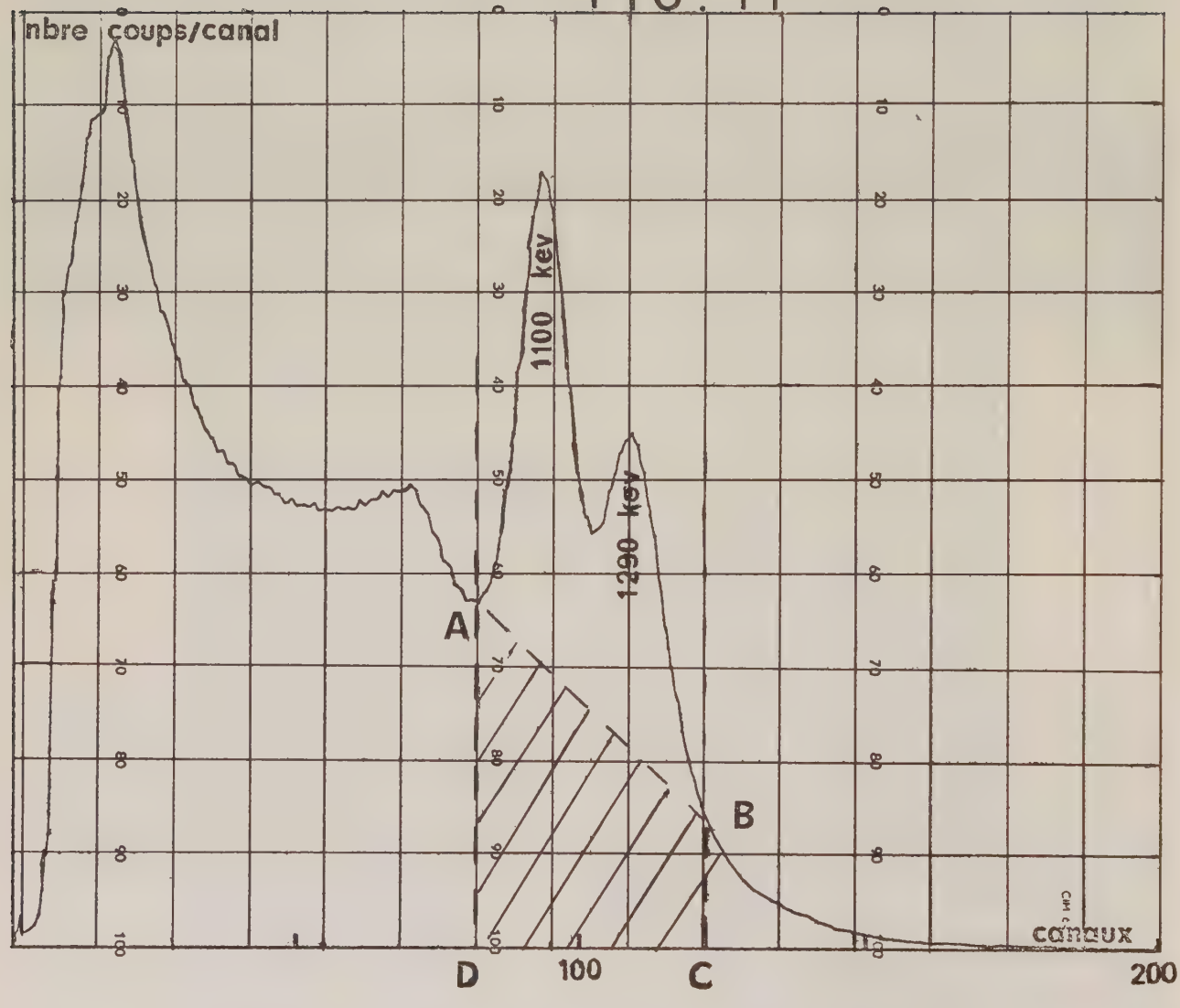


FIG. 11



_ Spectre d'emission γ du fer 59.

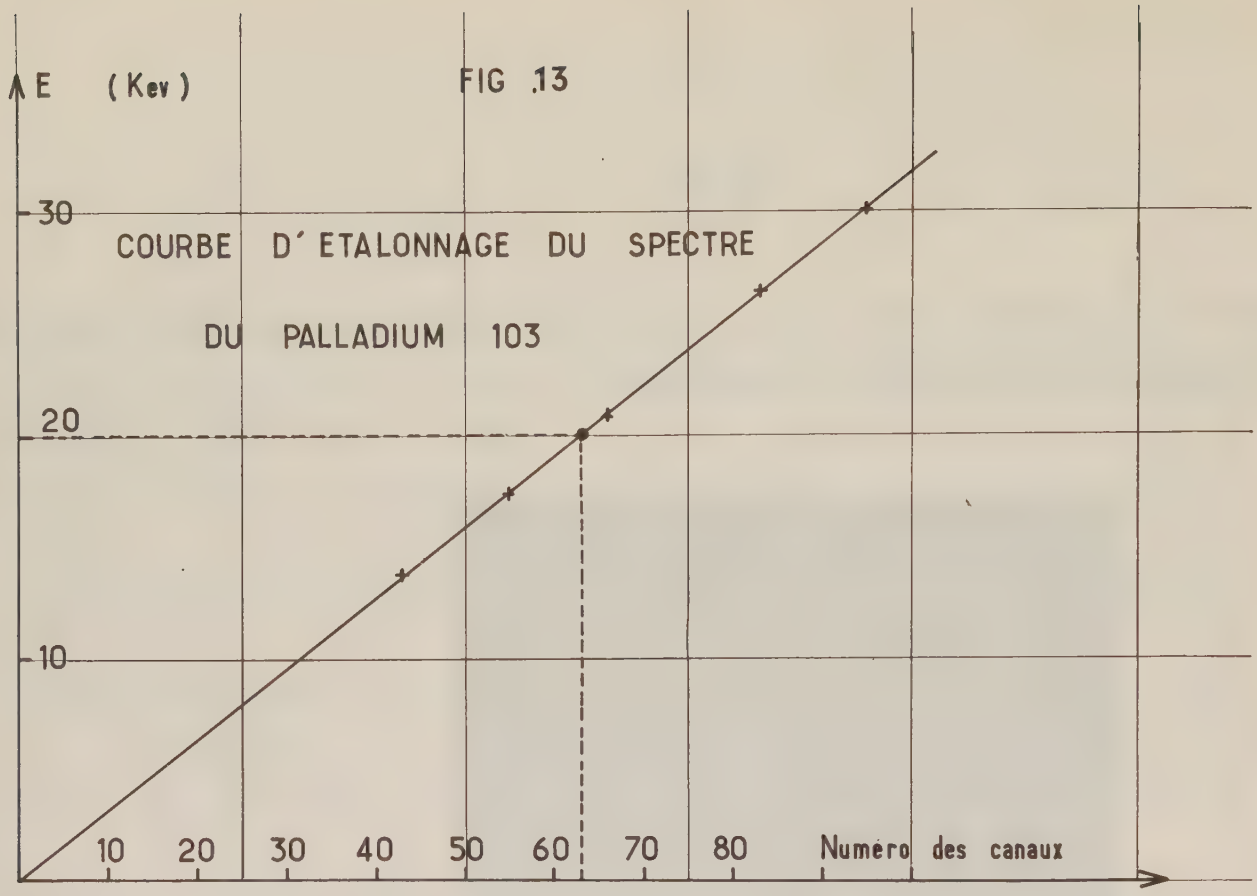
Fig.12

Spectre du palladium 103 et de l'americium 241 obtenus dans les mêmes conditions de comptage avec un compteur proportionnel.

Spectre de l'americium

Spectre du palladium

FIG .13


E (Kev)
30
20
10
COURBE D'ETALONNAGE DU SPECTRE
DU PALLADIUM 103
10
20
30
40
50
60
70
80
Numéro des canaux

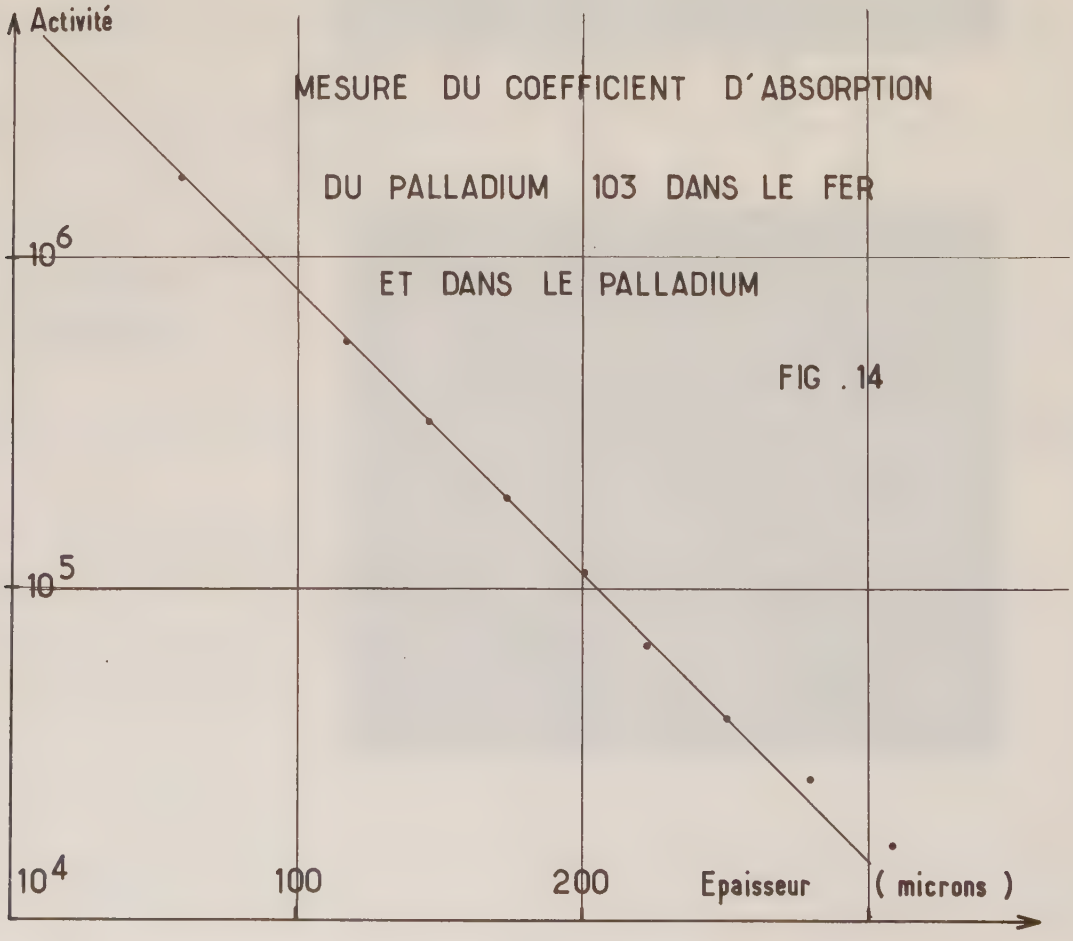

Activité
MESURE DU COEFFICIENT D'ABSORPTION
DU PALLADIUM 103 DANS LE FER
ET DANS LE PALLADIUM
10^6
10^5
10^4
100
200
Epaisseur
(microns)

FIG . 14

FIG . 15

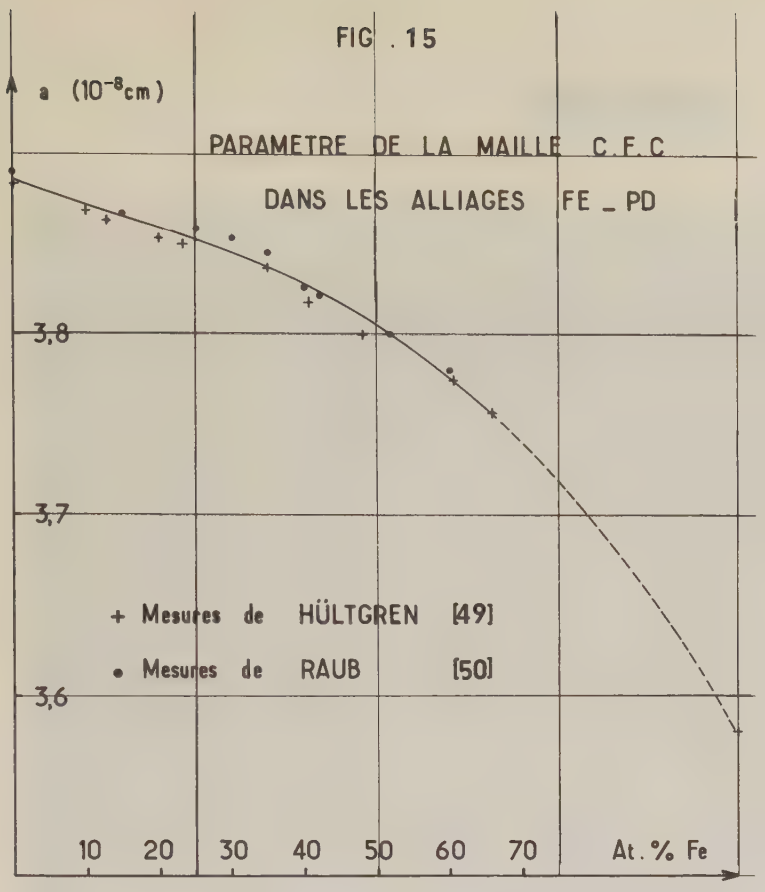

a (10⁻⁸cm)
PARAMETRE DE LA MAILLE C.F.C
DANS LES ALLIAGES FE _ PD
3,8
3,7
3,6
+ Mesures de HÜLTGREN [49]
• Mesures de RAUB [50]
10 20 30 40 50 60 70
At. % Fe

FIG . 16

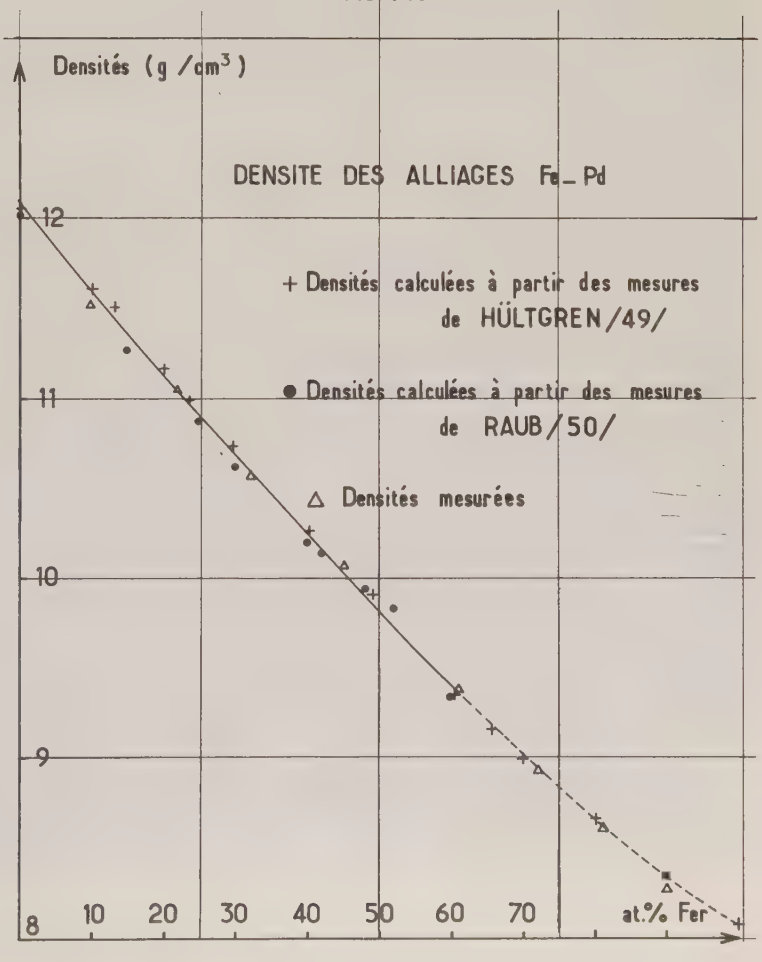
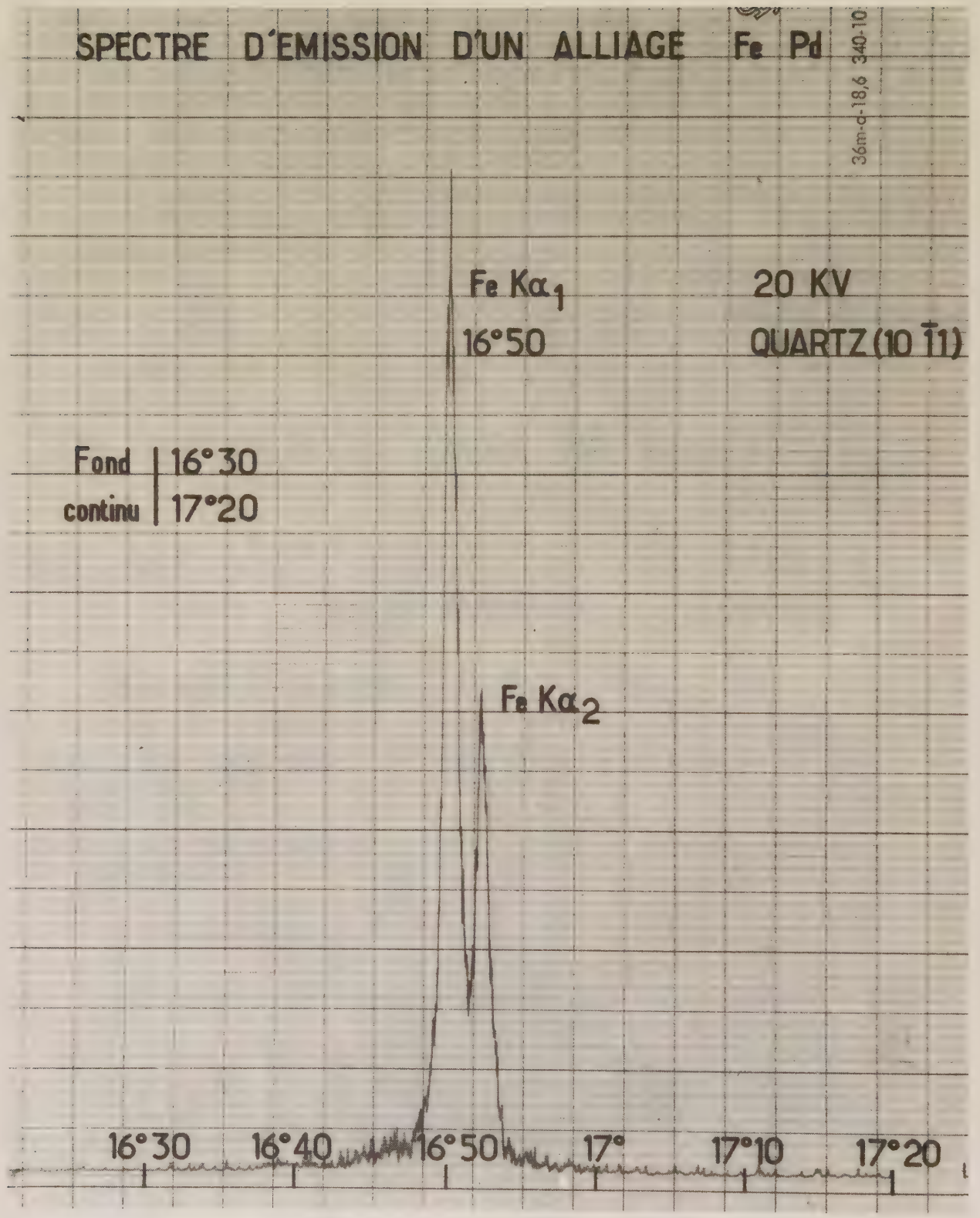

Densités (g /cm³)
DENSITE DES ALLIAGES Fe_Pd
12
11
10
9
+ Densités calculées à partir des mesures de HÜLTGREN /49/
• Densités calculées à partir des mesures de RAUB / 50/
△ Densités mesurées
8 10 20 30 40 50 60 70
at.% Fer

FIG . 17A


SPECTRE D'EMISSION D'UN ALLIAGE Fe Pd
36m-d-18,6 340-10
Fe Kα1
16°50
20 KV
QUARTZ (10 $\bar{1}$1)
Fond continu
16°30
17°20
Fe Kα2
16°30
16°40
16°50
17°
17°10
17°20

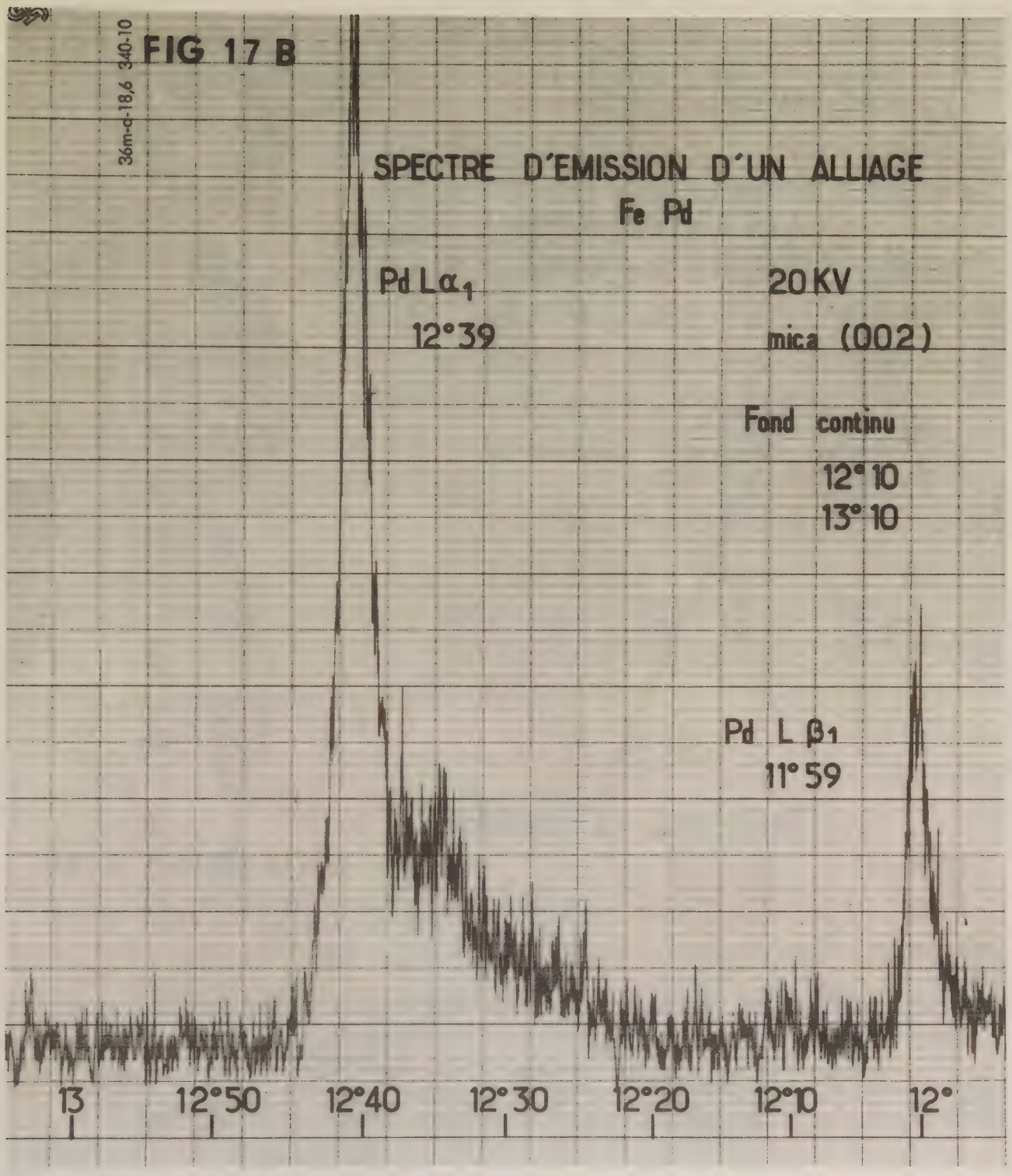


FIG 17 B
36m-d-18,6 340-10
SPECTRE D'EMISSION D'UN ALLIAGE
Fe Pd
Pd Lα1
12°39
20 KV
mica (002)
Fond continu
12°10
13°10
Pd Lβ1
11°59
13
12°50
12°40
12°30
12°20
12°10
12°

FIG .18

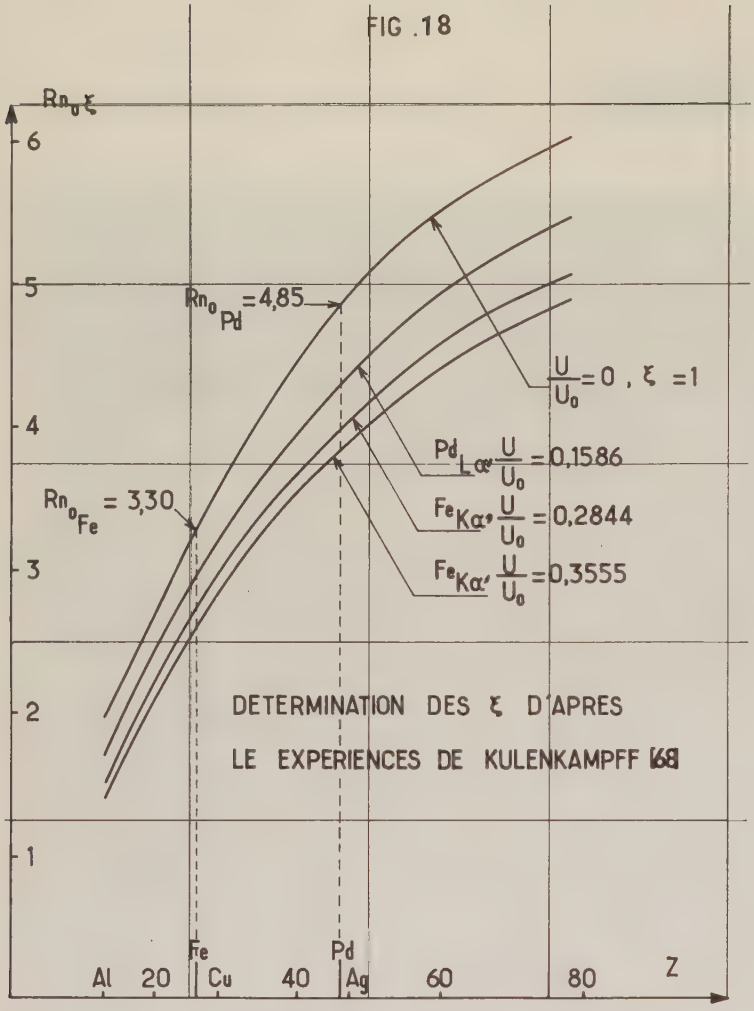


FIG . 19

CORRECTIONS DANS LE SYSTEME Fe Pd POUR LES RAIES Fe $K\alpha_1$ et Pd $L\alpha_1$

Tension 20 KV

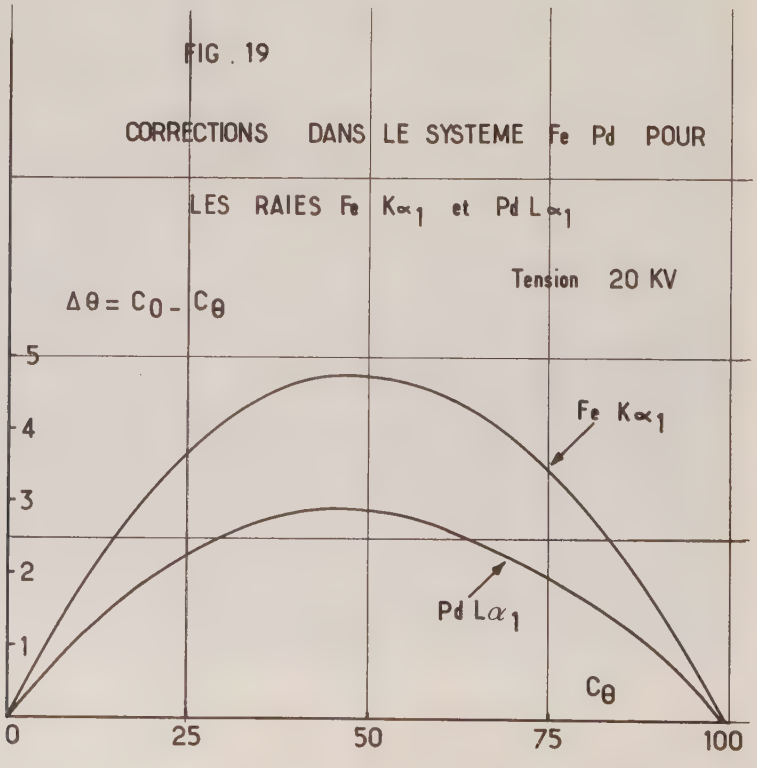


FIG .20

COURBE CONCENTRATION PENETRATION DU COUPLE

Fe / Pd RECUIT 281 700 sec A 1200°C

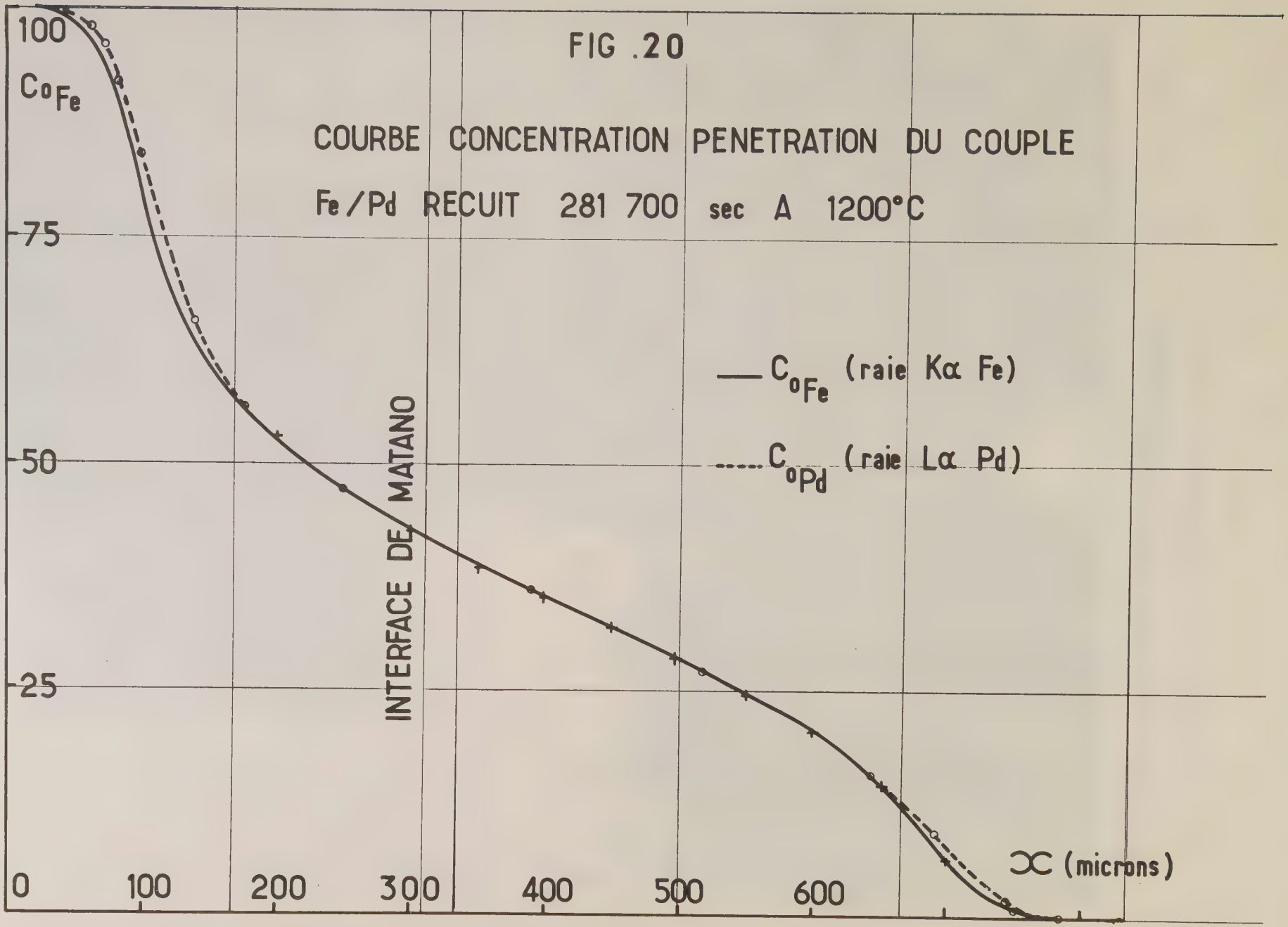


Fig. 21

Micrographie après attaque thermique du couple Fe/Pd recuit 120 heures à 1170°C

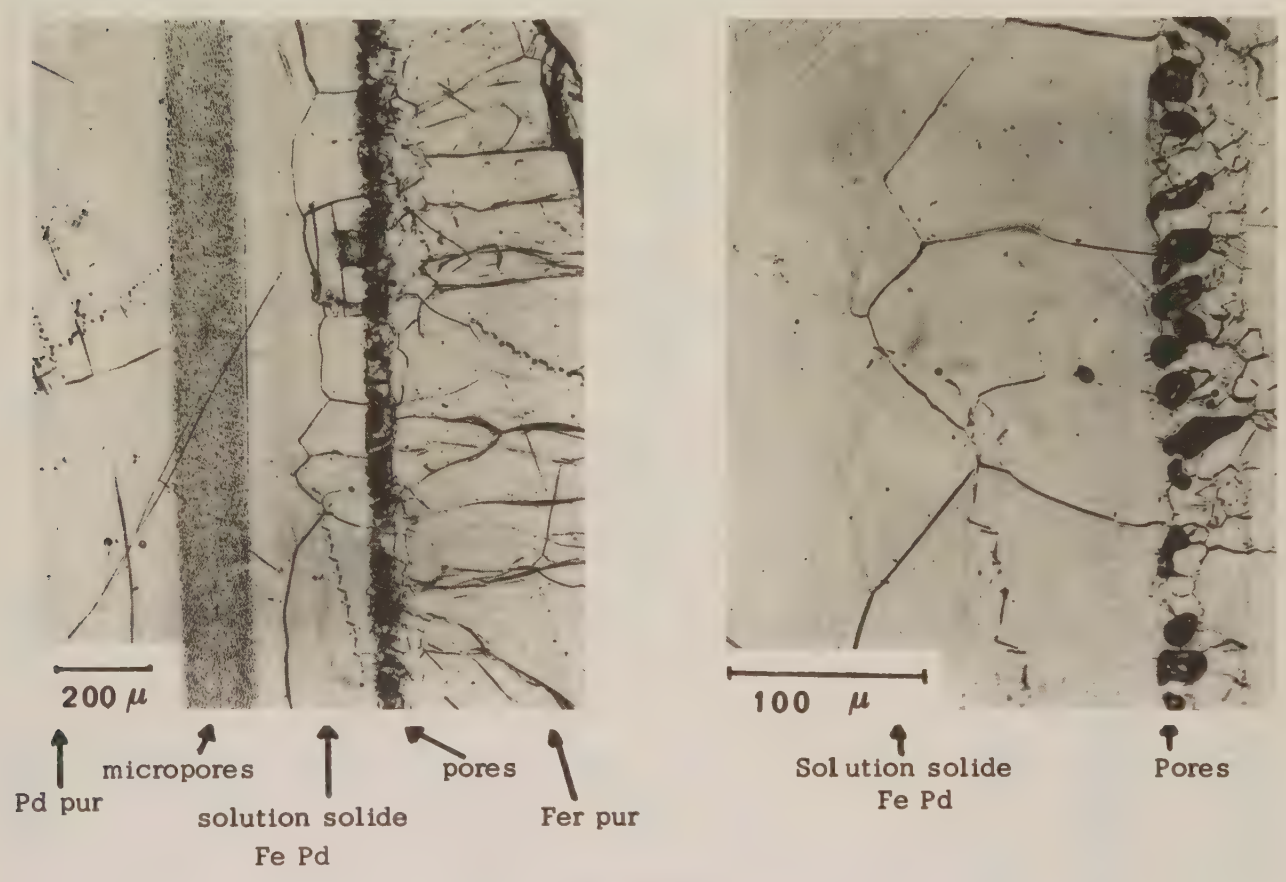


Fig. 22 A

Couple Fe/Pd recuit 3 jours à 1200°C après "attaque thermique"

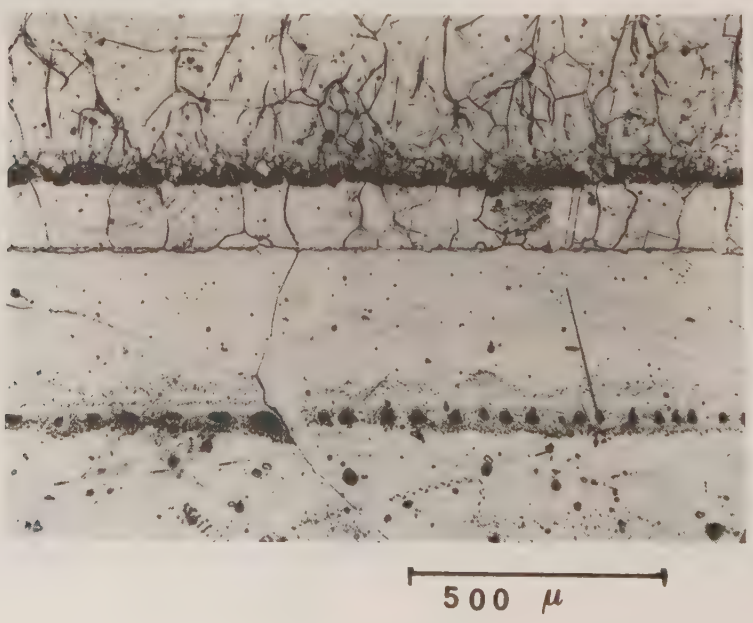


Fig. 22 B

Micrographie après attaque thermique du couple Fe/Pd recuit 3 jours à 1200°C.

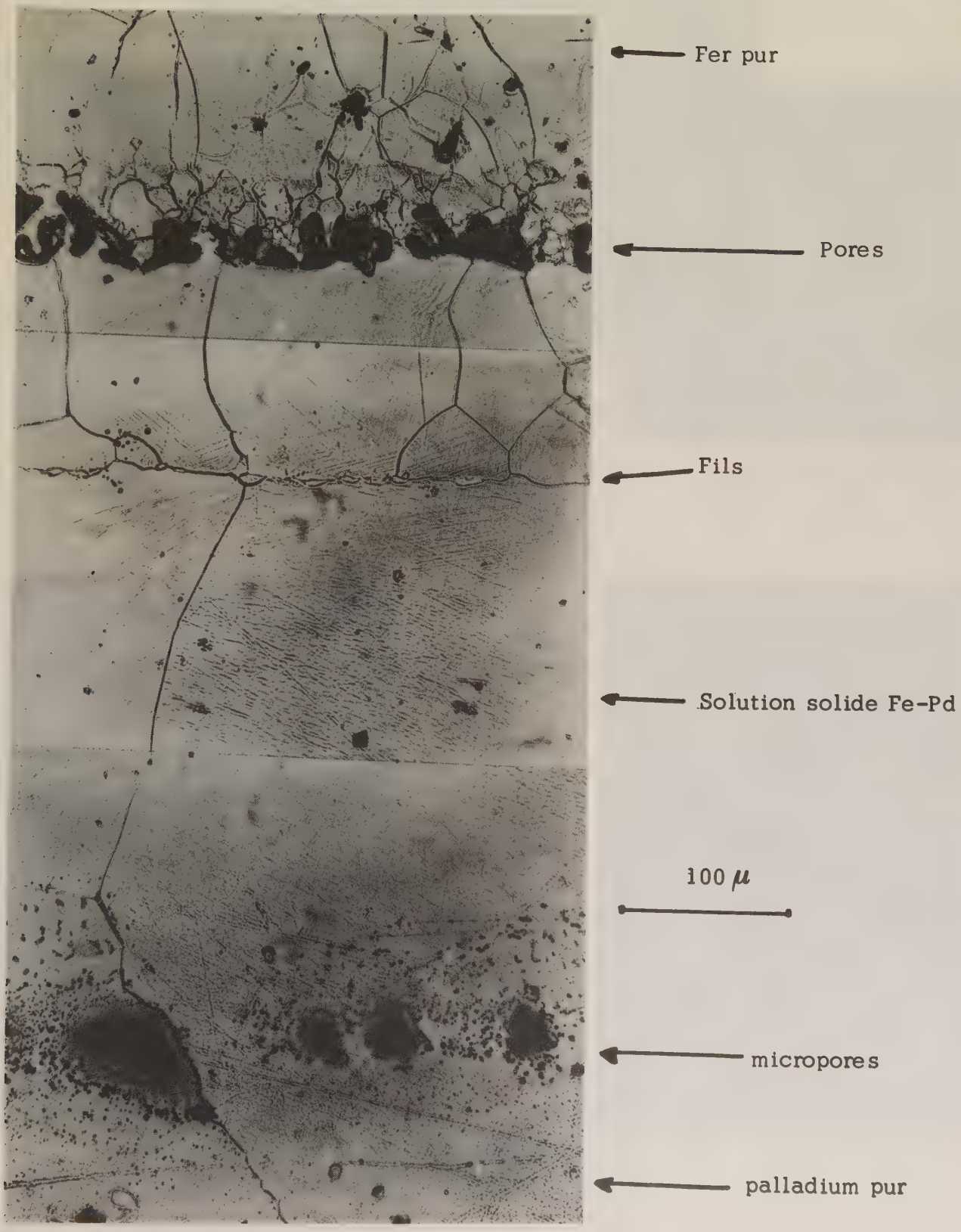
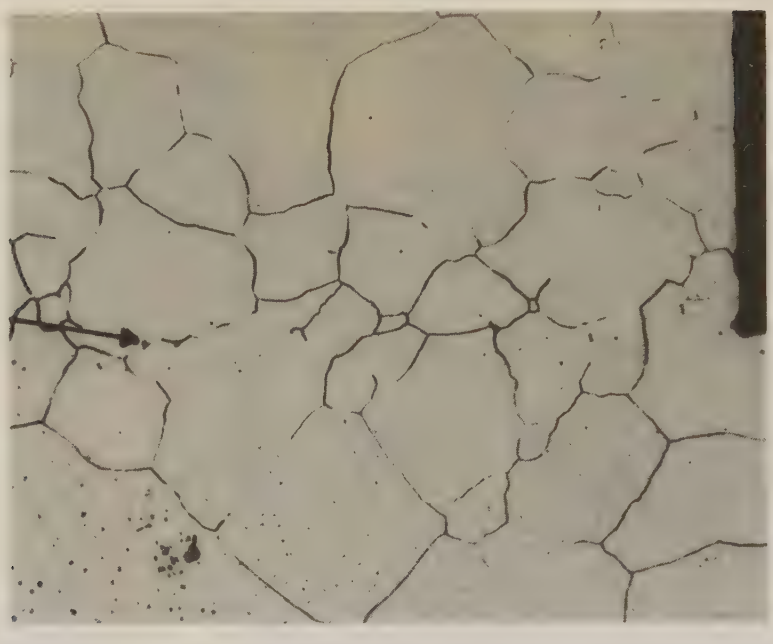


Fig. 23

Couple Fe Pd 60/Fe Pd 40 après attaque thermique



Couples Fe Pd 50/Fe Pd 30 après attaque thermique

recuit à 1200°C

recuit à 1100°C

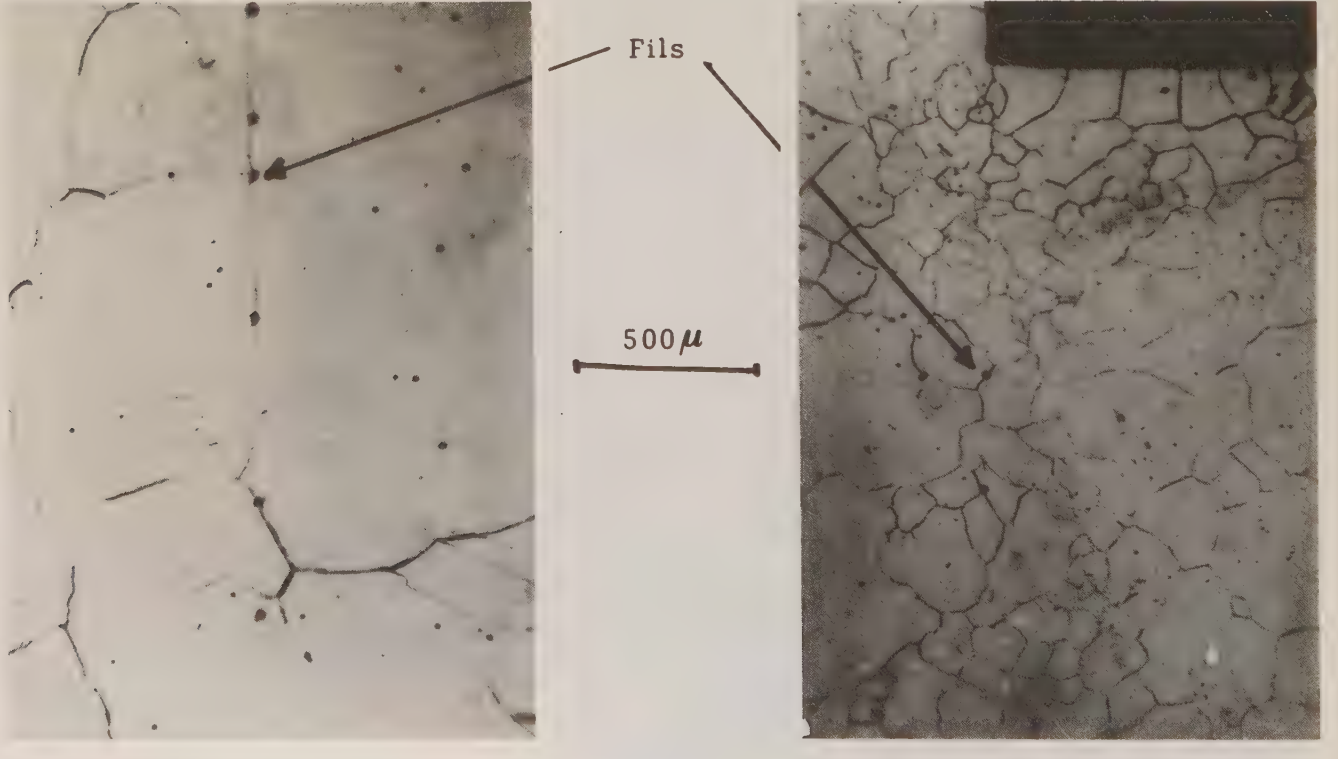


Fig. 24

Observation par microanalyse X de la zone de diffusion d'un couple Fe Pd 30/Fe recuit à 1100°C.

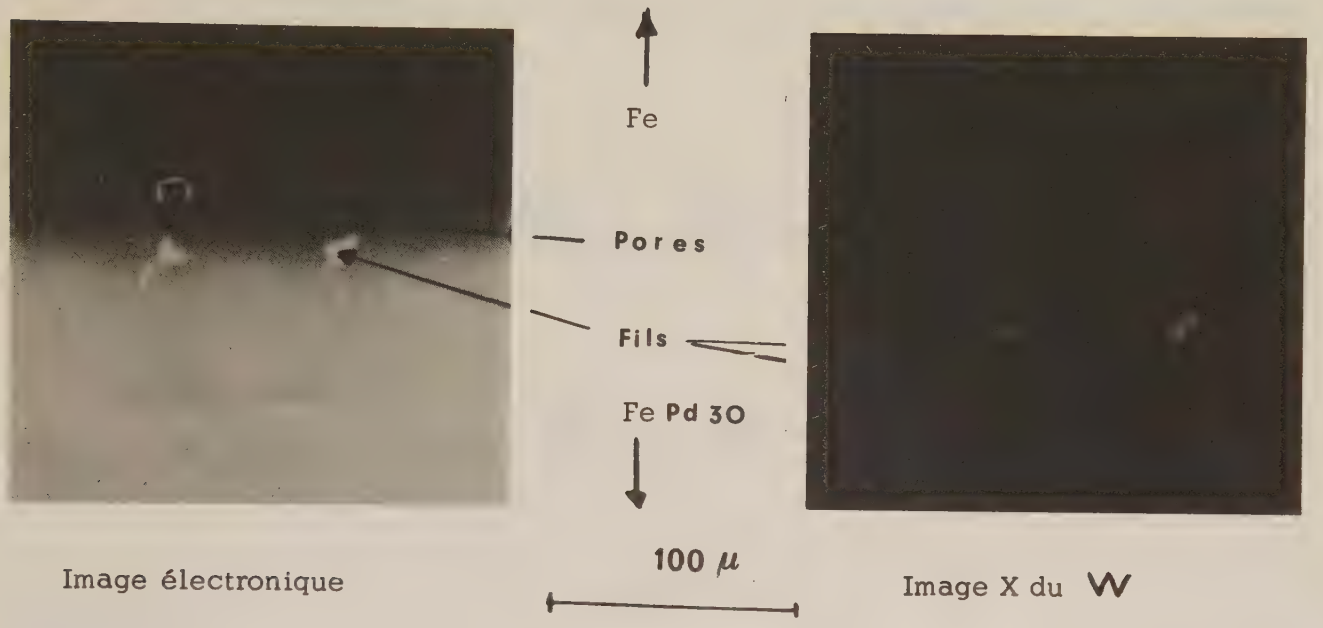


Image électronique

Image X du W

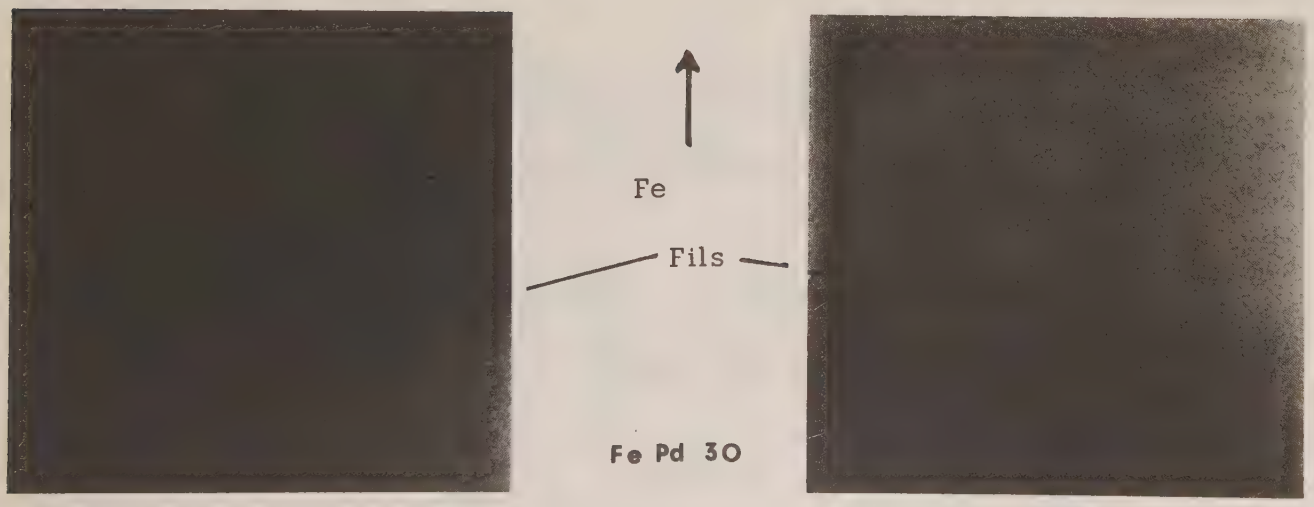


Image X du palladium

Image X du fer

FIG . 25 A

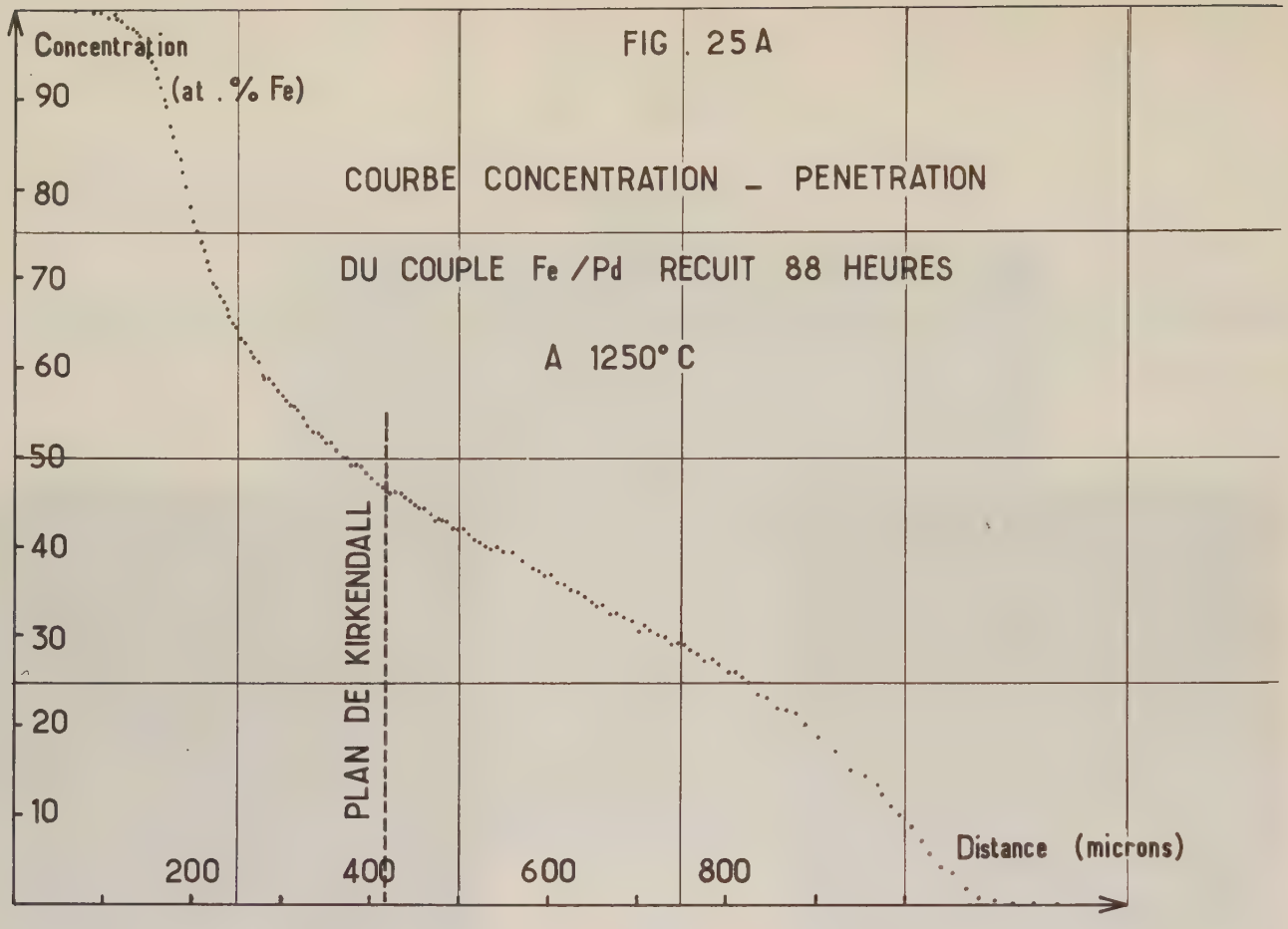


FIG . 25 B

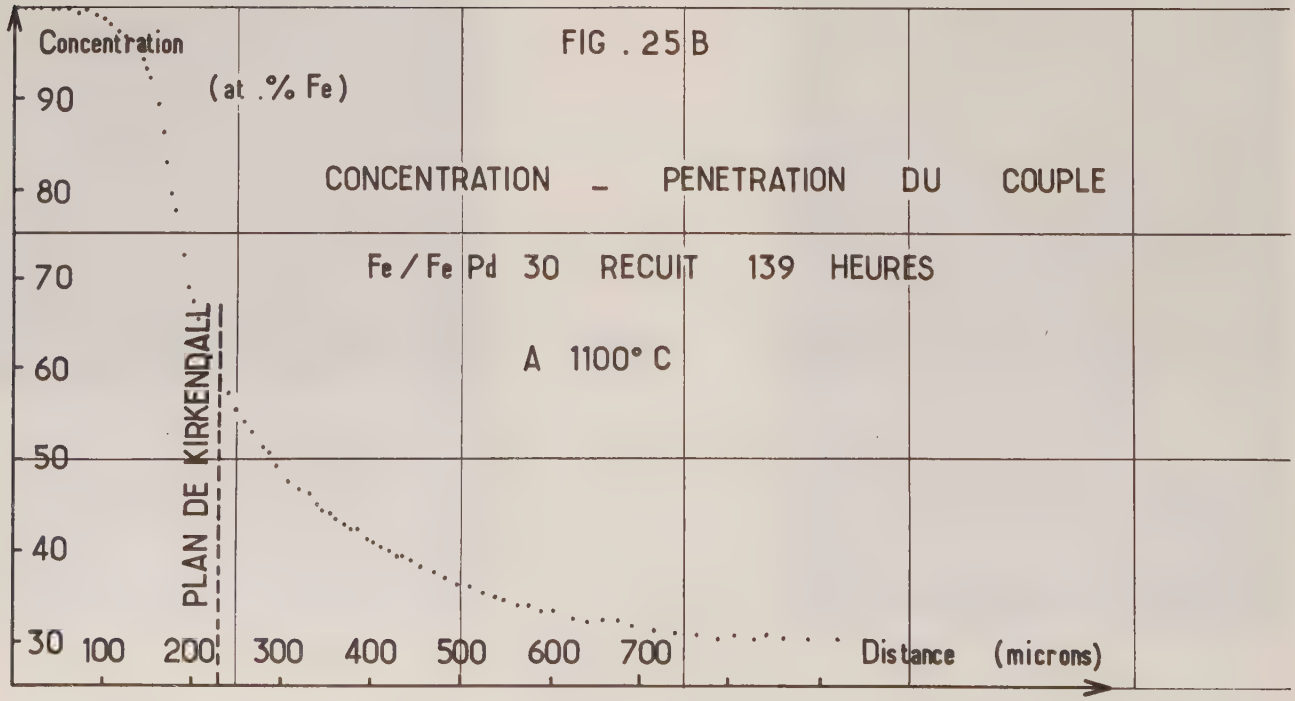


FIG . 25 C

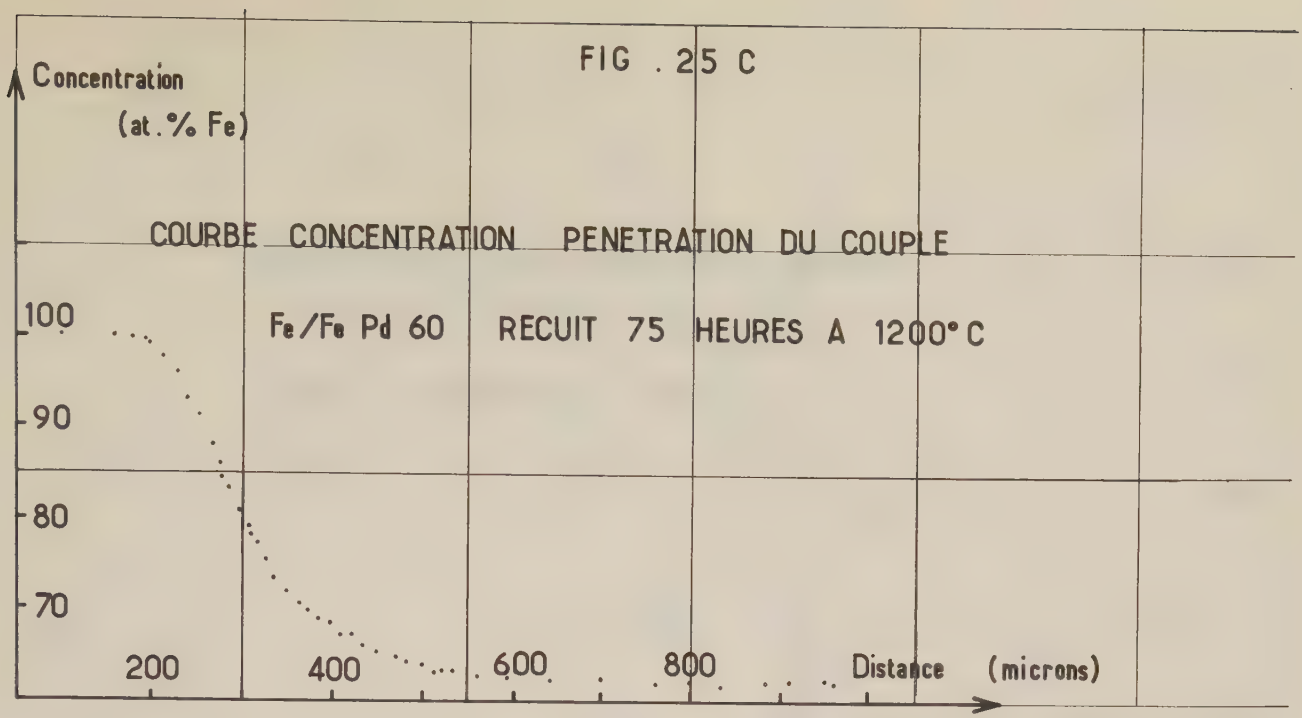


FIG . 25 D

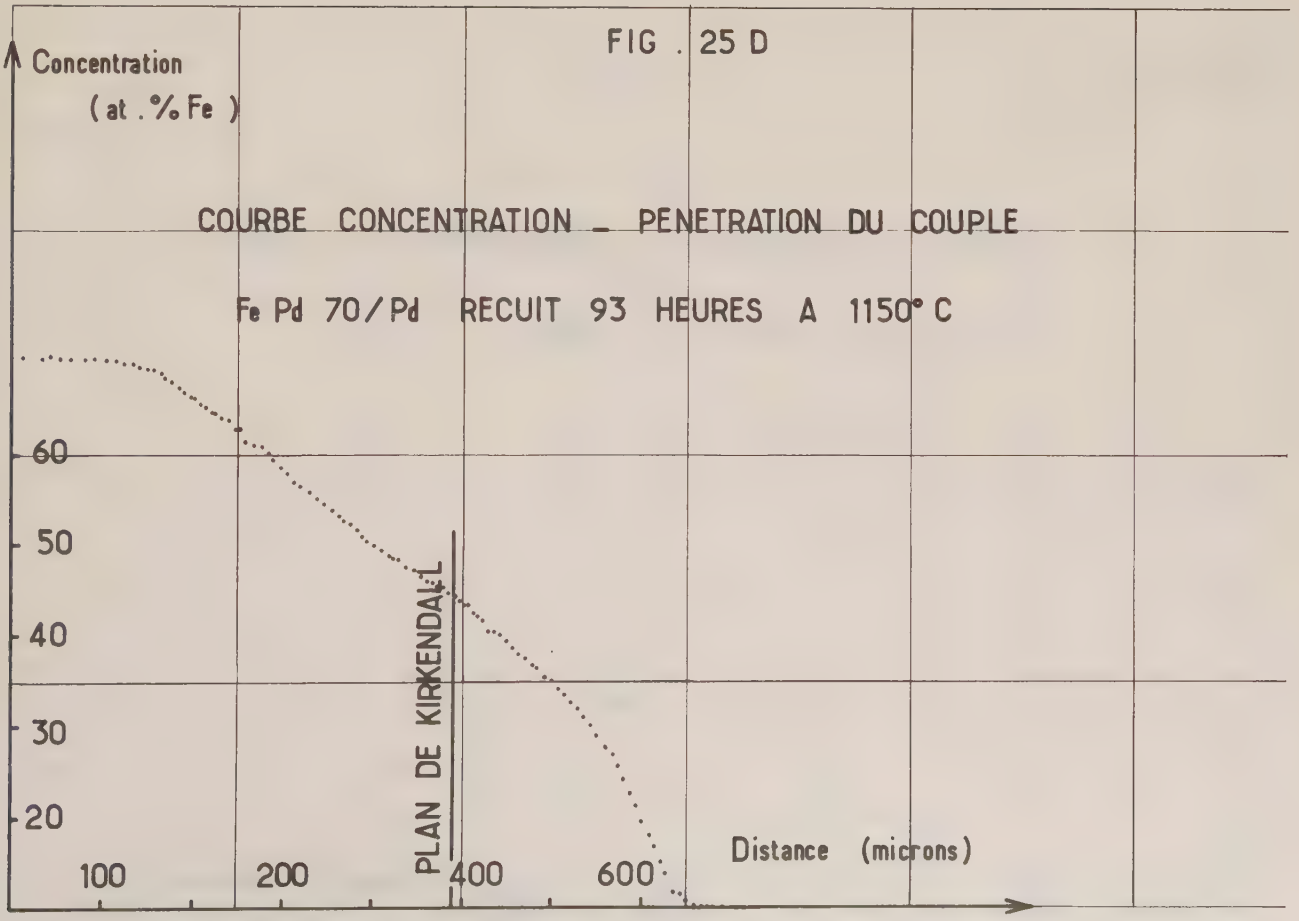


FIG . 25 E

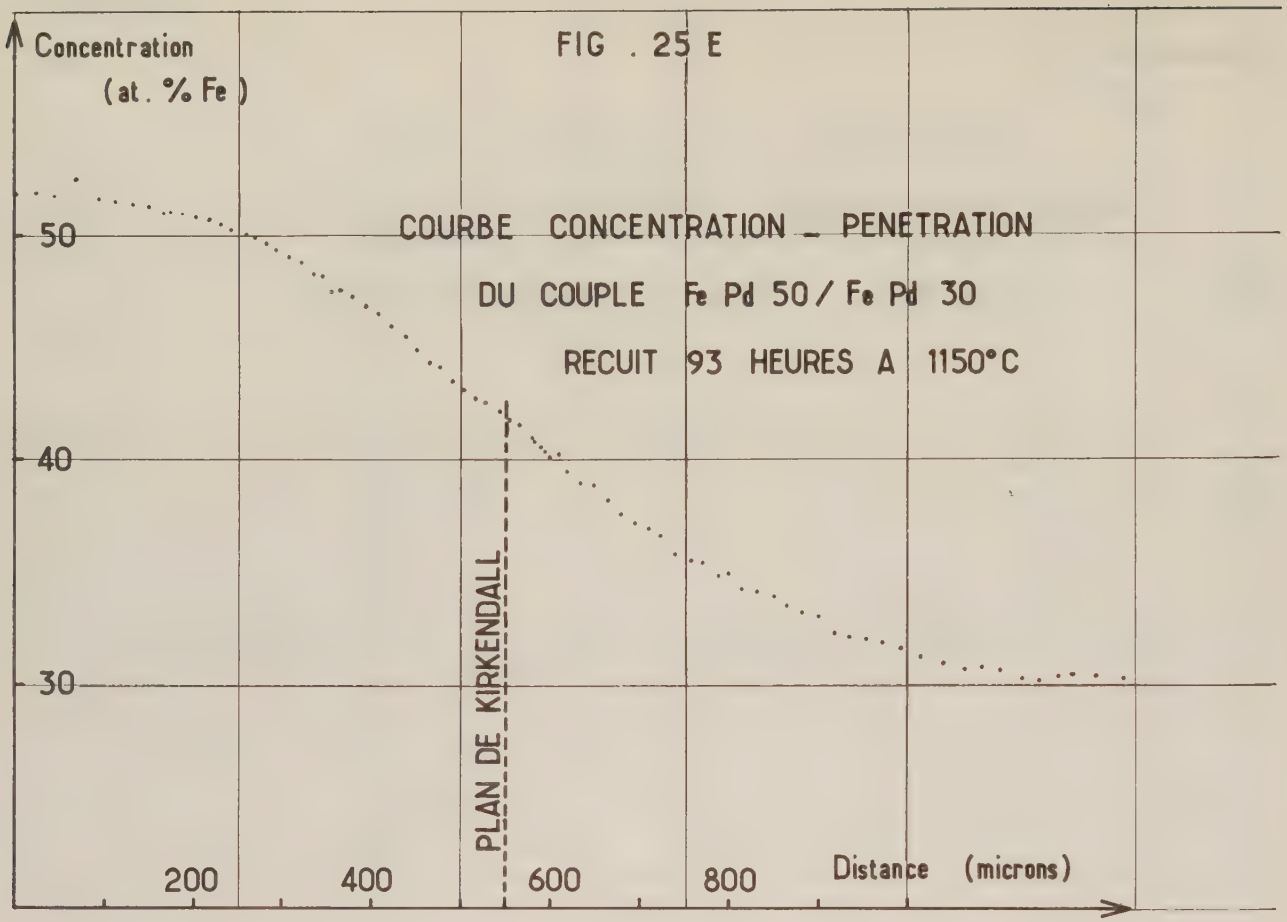
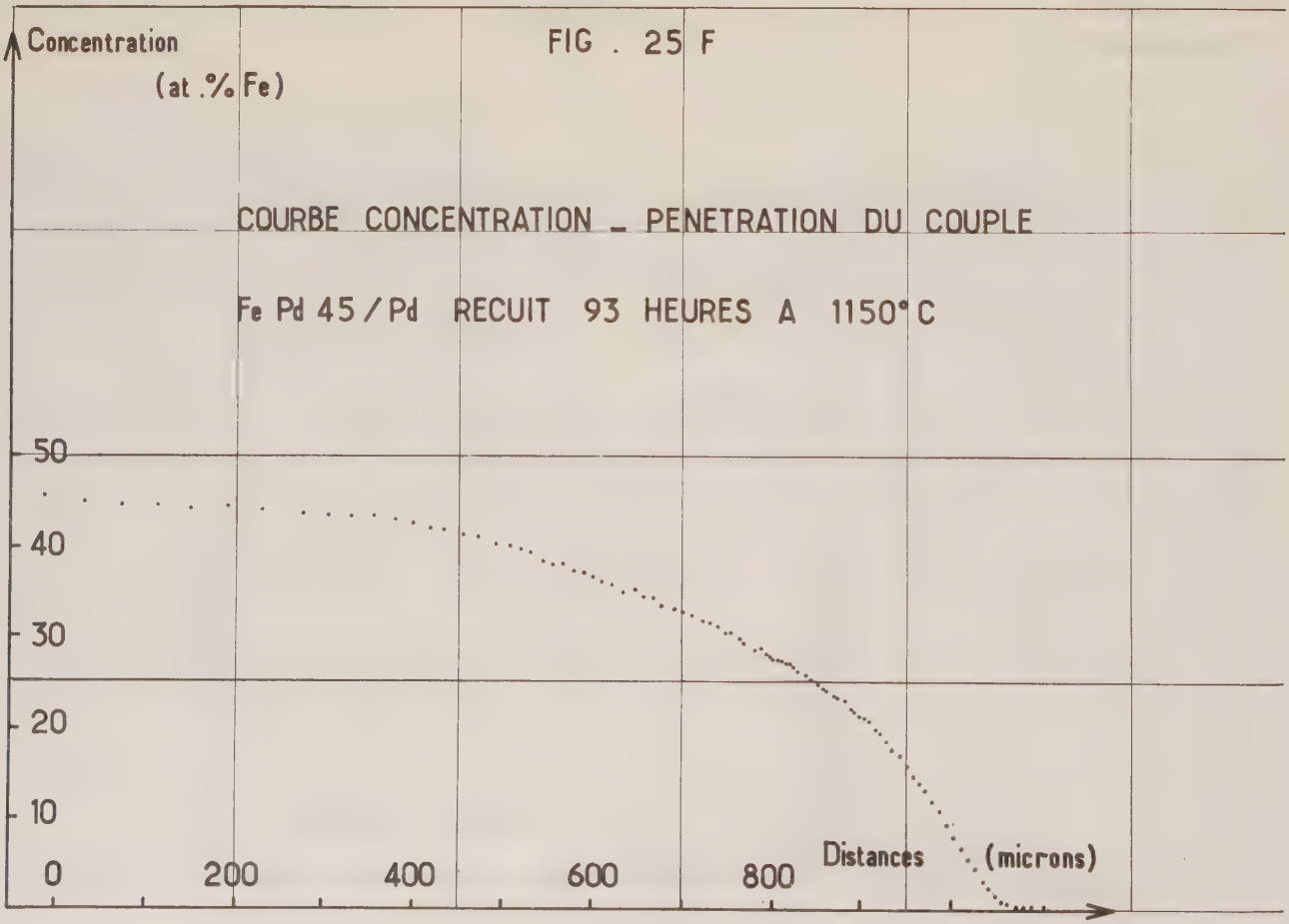


FIG . 25 F



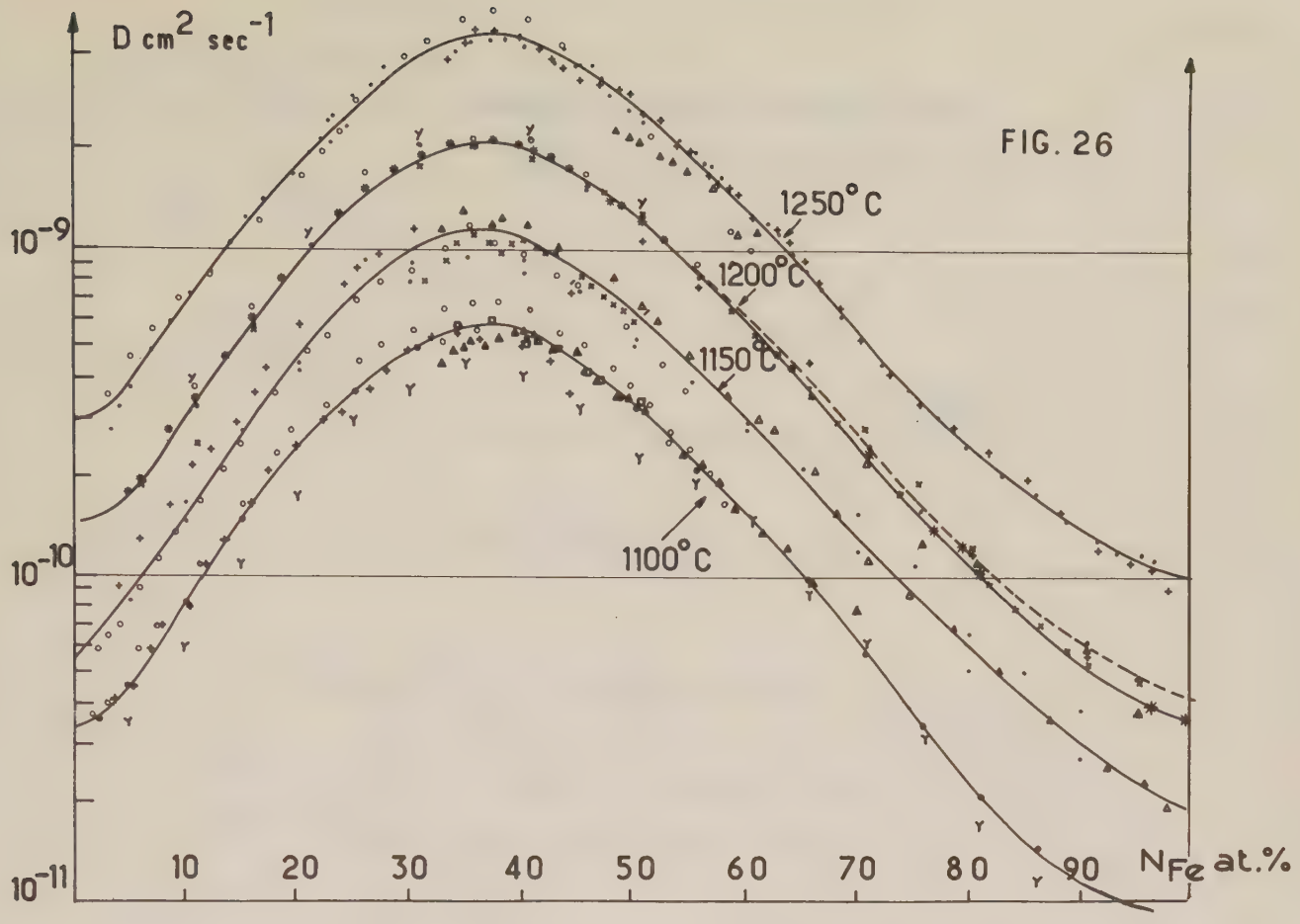
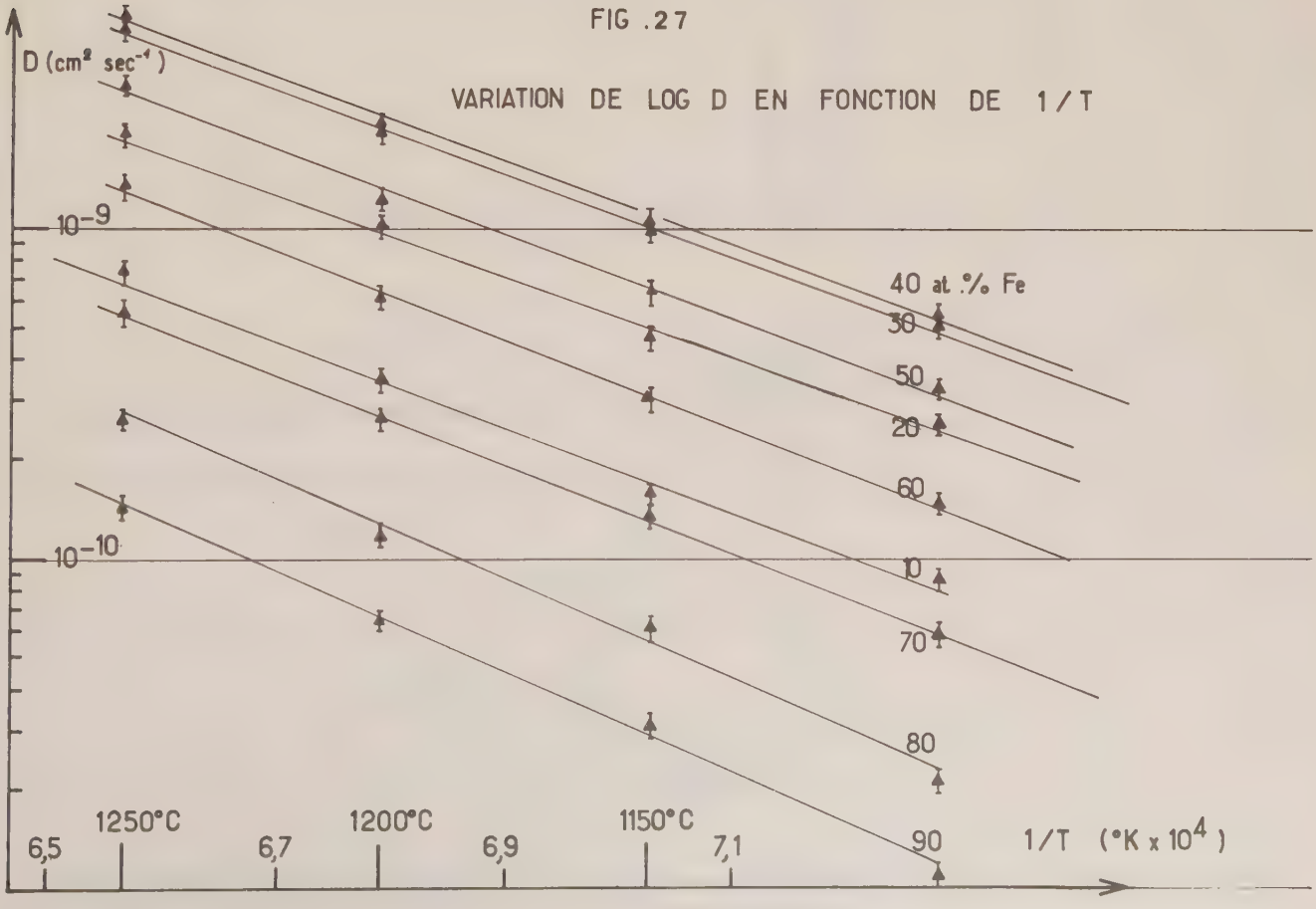


FIG. 26

FIG .27

VARIATION DE LOG D EN FONCTION DE 1 / T



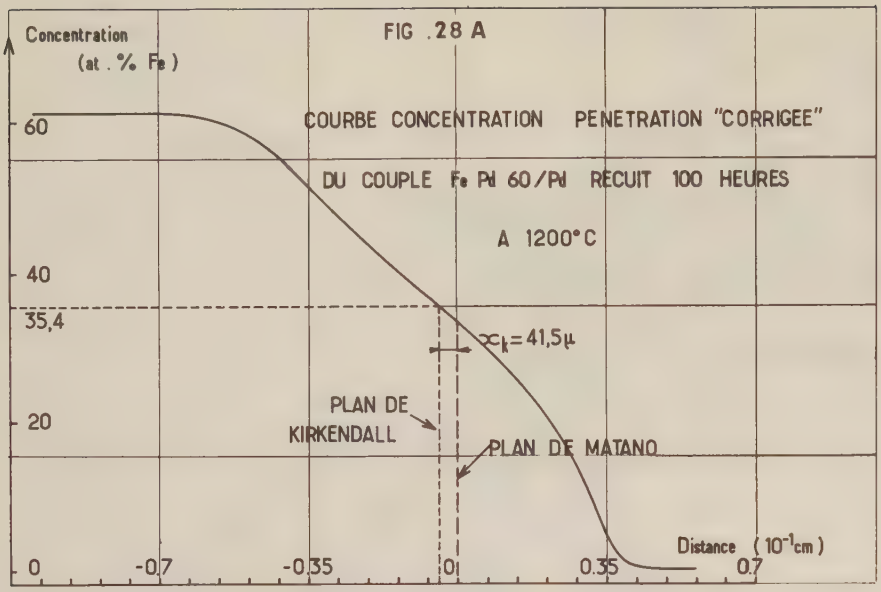


FIG .28 A
Concentration
(at .% Fe)
COURBE CONCENTRATION PENETRATION "CORRIGEE"
DU COUPLE Fe Pd 60/Pd RECUIT 100 HEURES
A 1200°C
60
40
35,4
20
x_k=41,5µ
PLAN DE
KIRKENDALL
PLAN DE MATANO
Distance (10^{-1}cm)
0
-0,7
-0,35
0
0,35
0,7

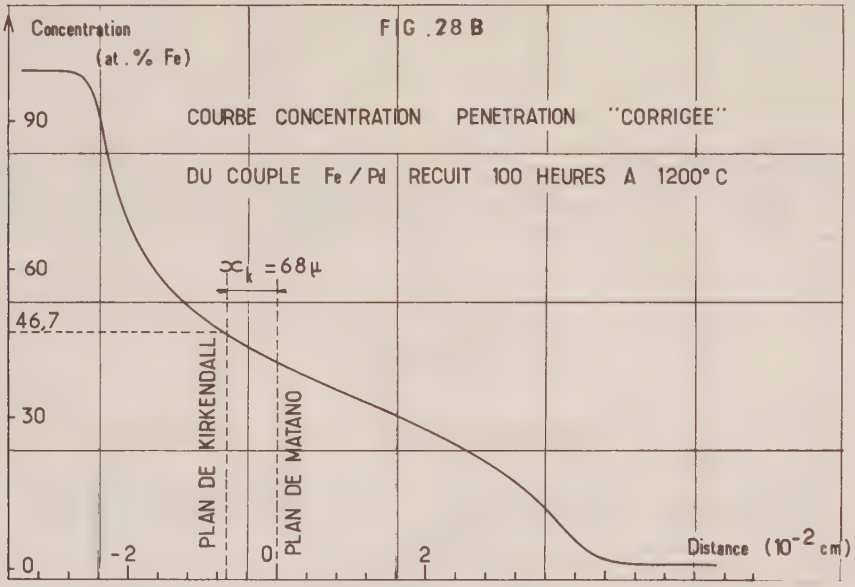


FIG .28 B
Concentration
(at .% Fe)
COURBE CONCENTRATION PENETRATION "CORRIGEE"
DU COUPLE Fe / Pd RECUIT 100 HEURES A 1200° C
90
60
46,7
30
x_k =68µ
PLAN DE KIRKENDALL
PLAN DE MATANO
Distance (10^{-2} cm)
0
-2
0
2

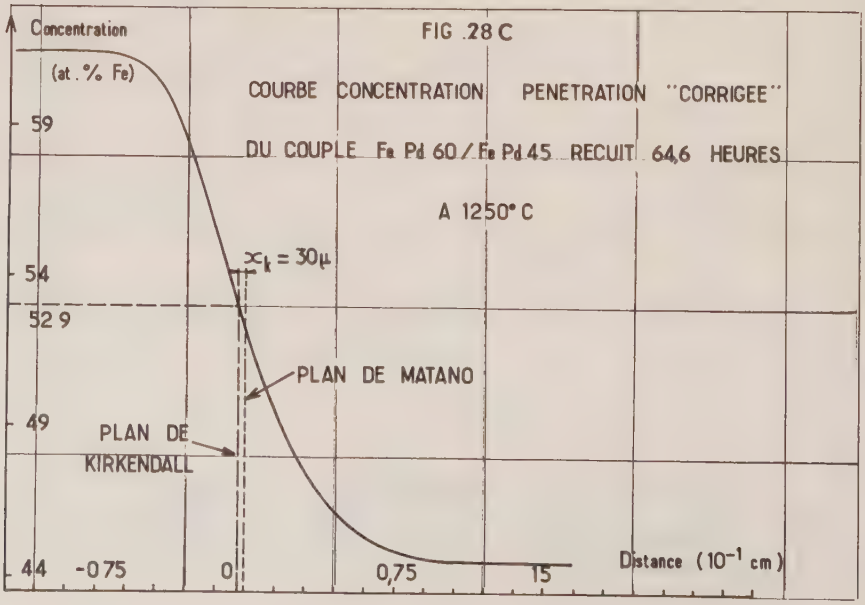


FIG .28 C
Concentration
(at .% Fe)
COURBE CONCENTRATION PENETRATION "CORRIGEE"
DU COUPLE Fe Pd 60 / Fe Pd 45 RECUIT 64,6 HEURES
A 1250° C
59
54
52 9
49
x_k = 30µ
PLAN DE MATANO
PLAN DE
KIRKENDALL
Distance (10^{-1} cm)
44
-0 75
0
0,75
15

FIG . 29 A

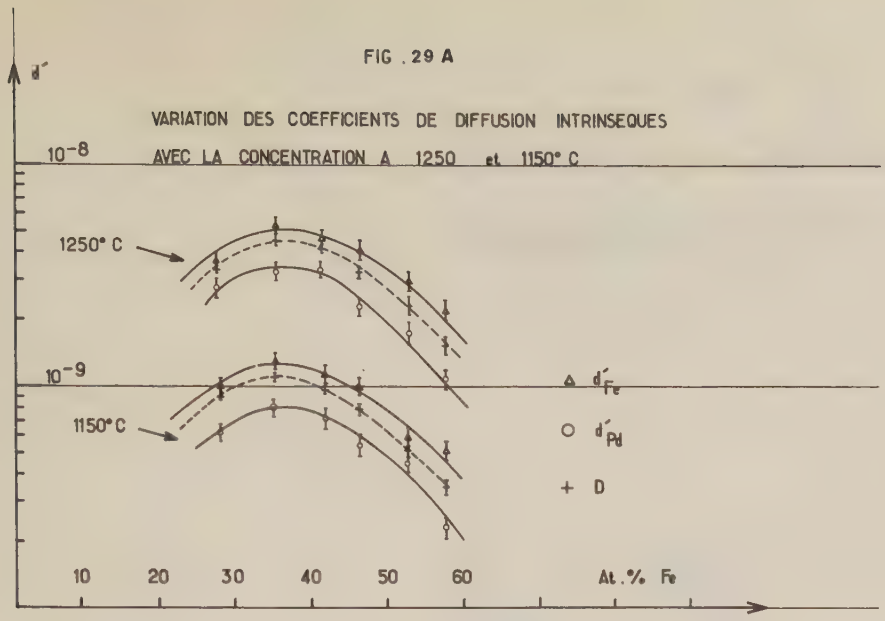


FIG . 29 B

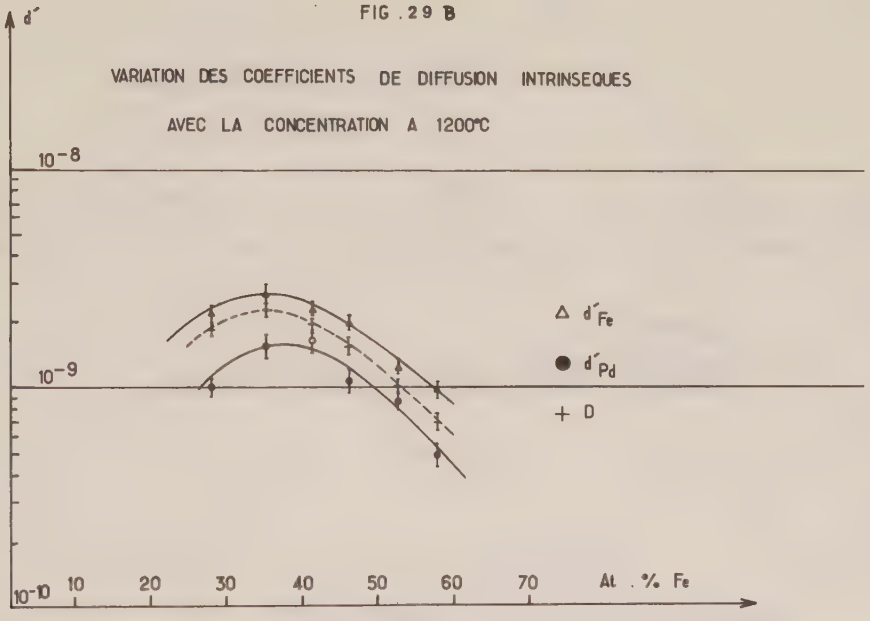


FIG . 29 C

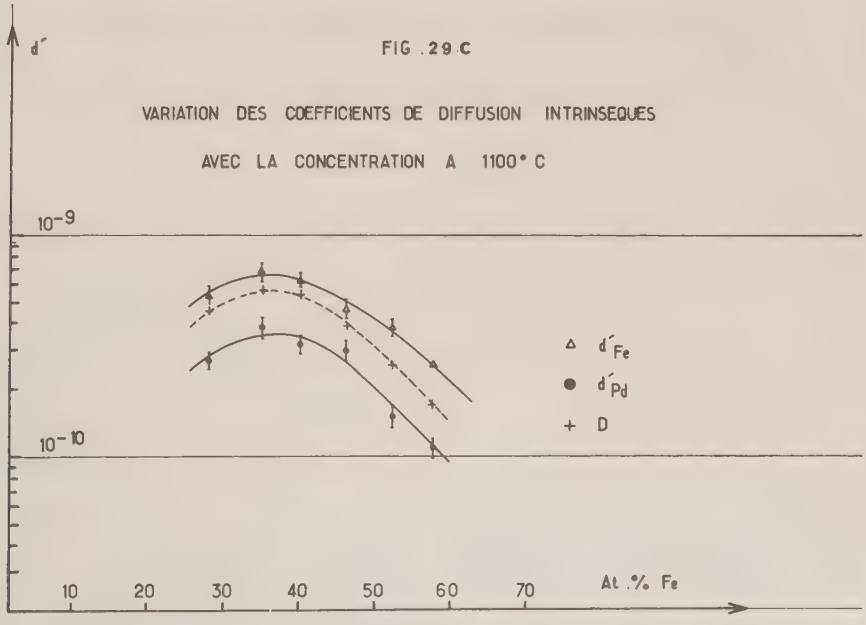


FIG . 30 A

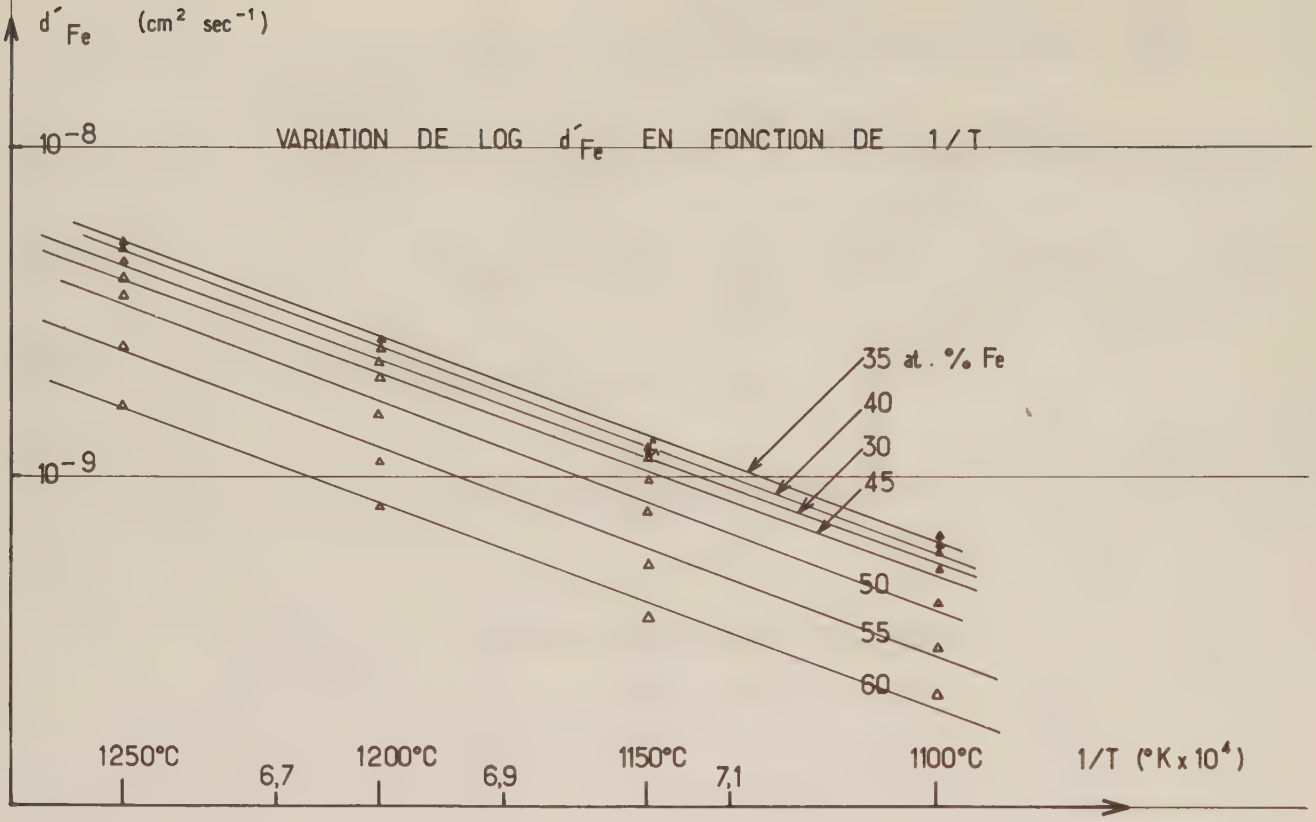


FIG . 30 B

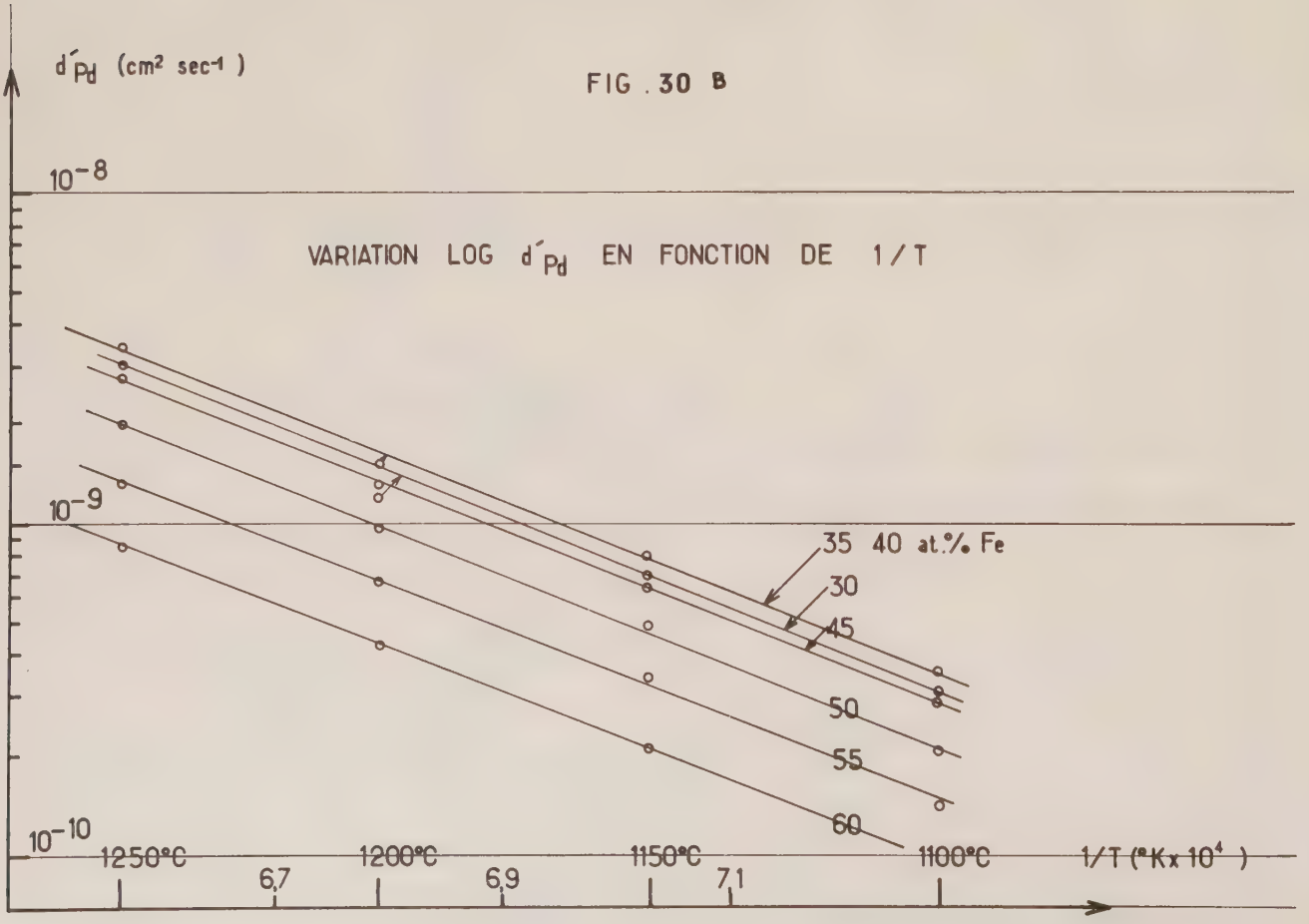


FIG . 31A

DETERMINATION DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DU FER PAR LA METHODE DES COPEAUX

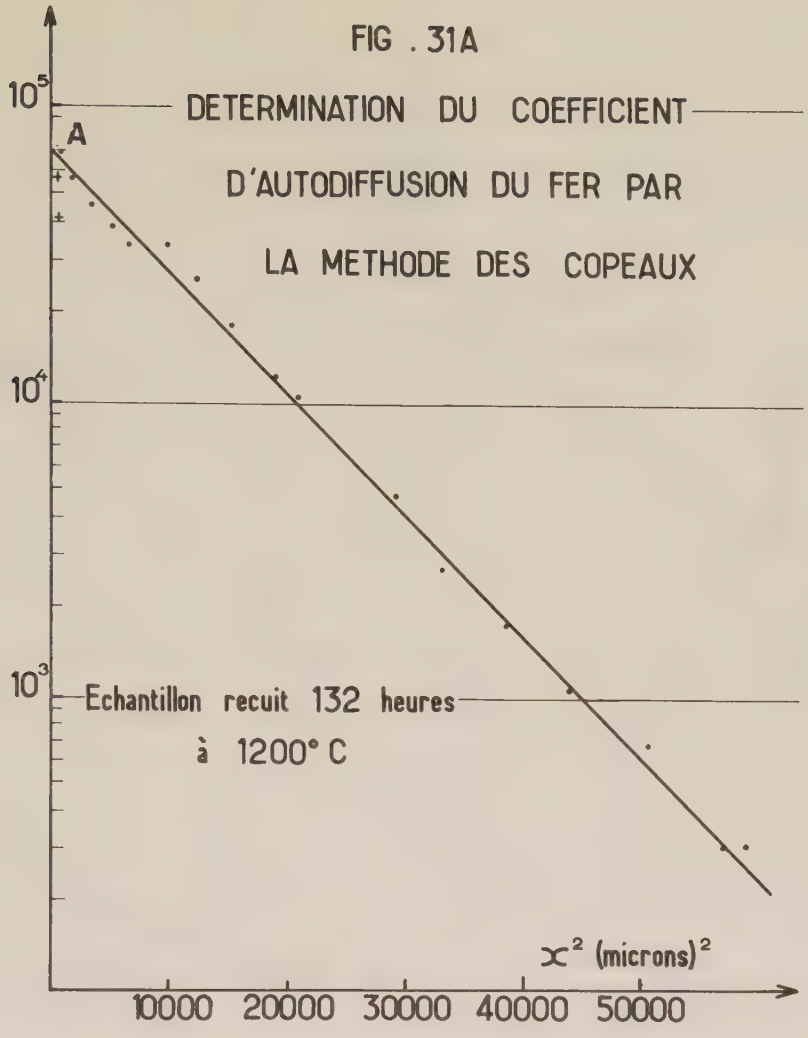


FIG . 31 B

DETERMINATION DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DU FER PAR LA METHODE DE GRUZIN

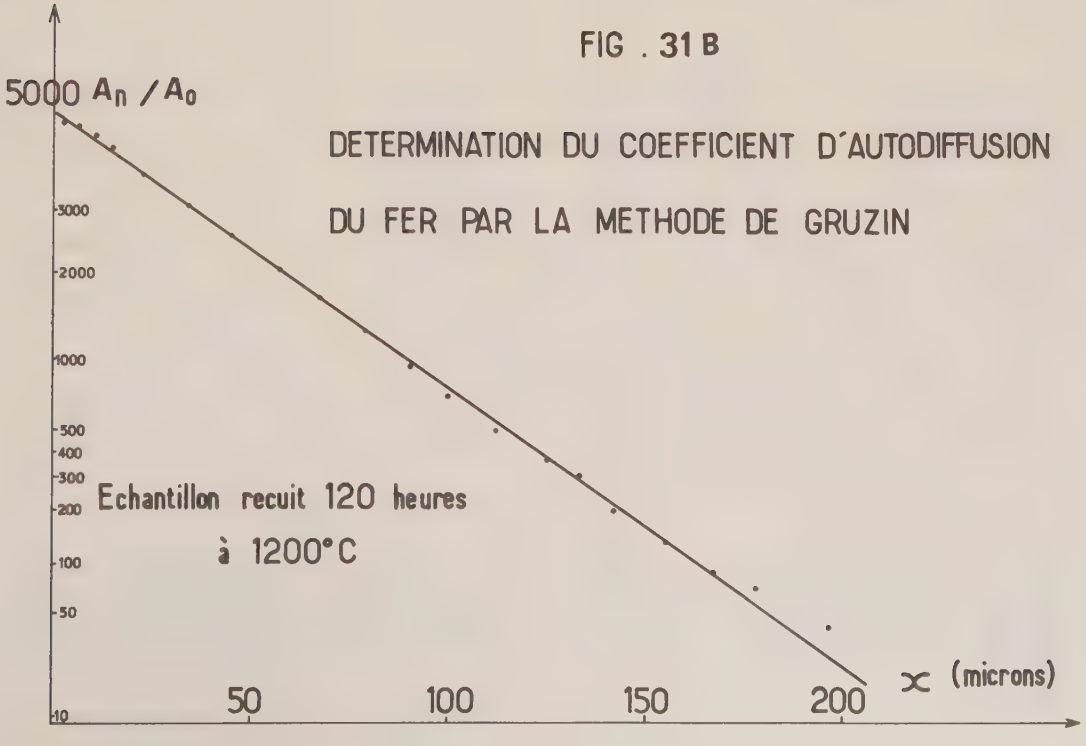


FIG 32 A

DETERMINATION DE D_{Fe^*} DANS L'ALLIAGE Fe Pd 45

RECUIT 70 HEURES A 1200° C

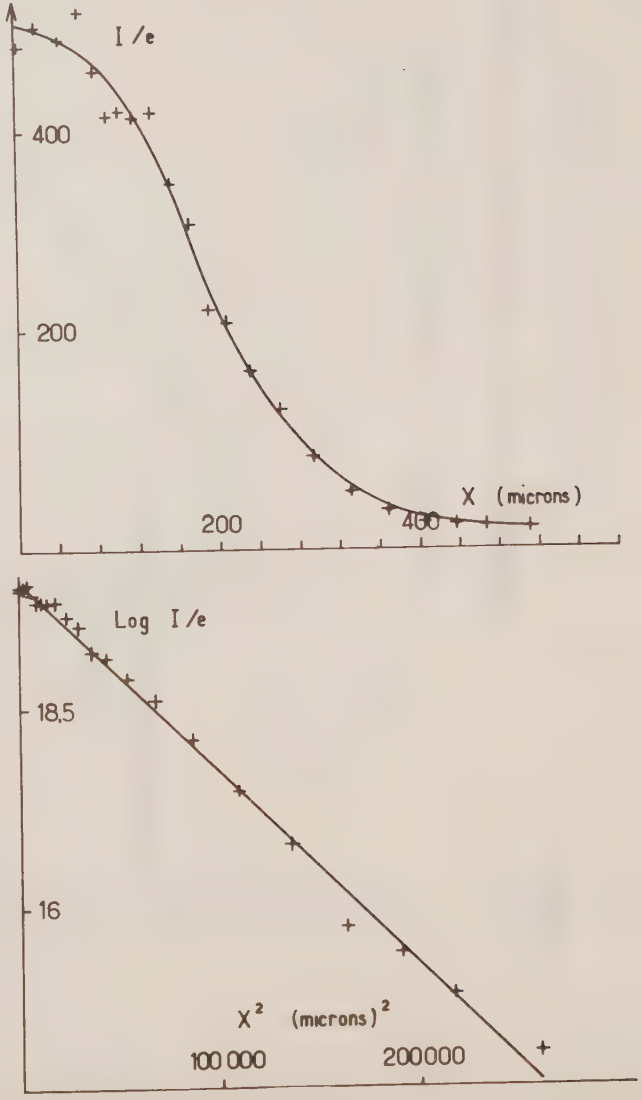


FIG .32 B

DETERMINATION DE D_{Fe^*} DANS Fe Pd 72 RECUIT

72 HEURES A 1200° C

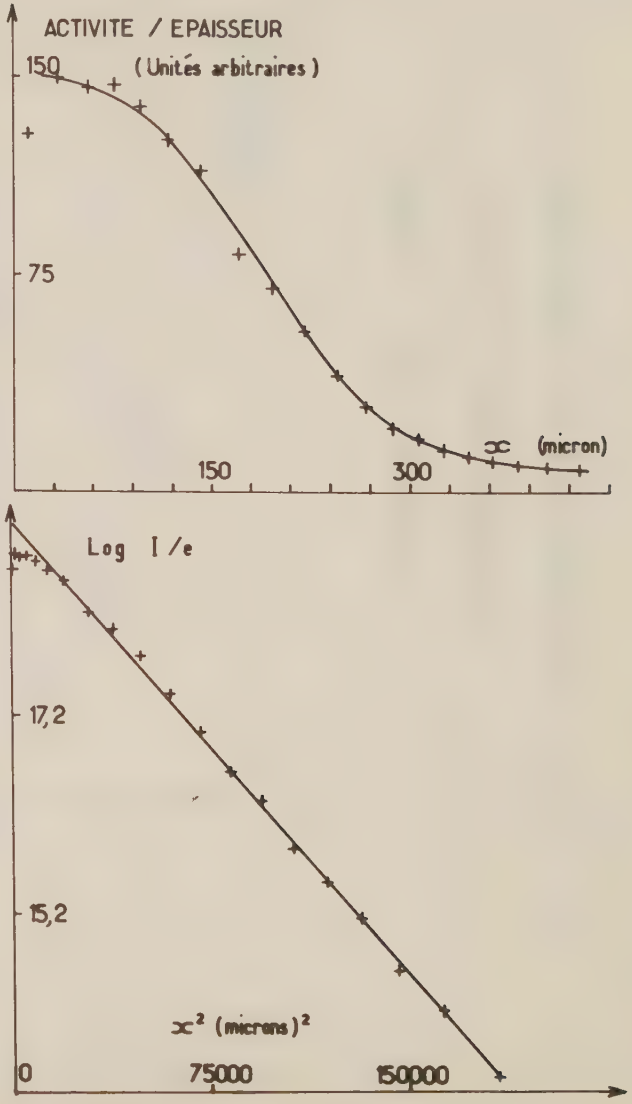
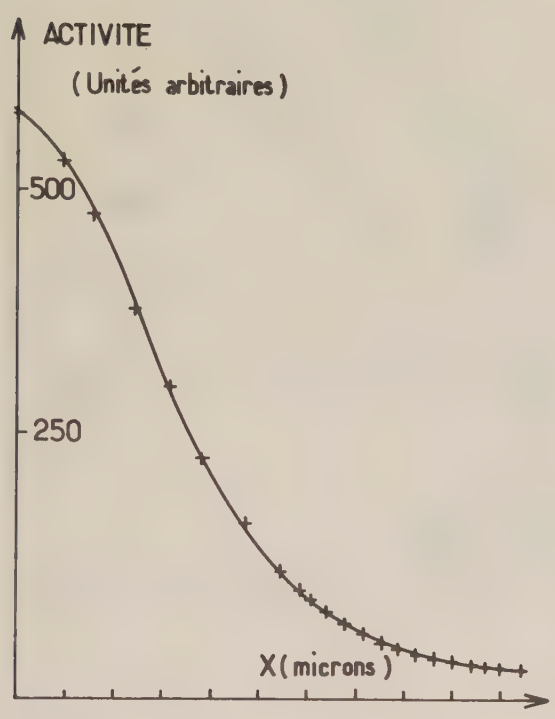
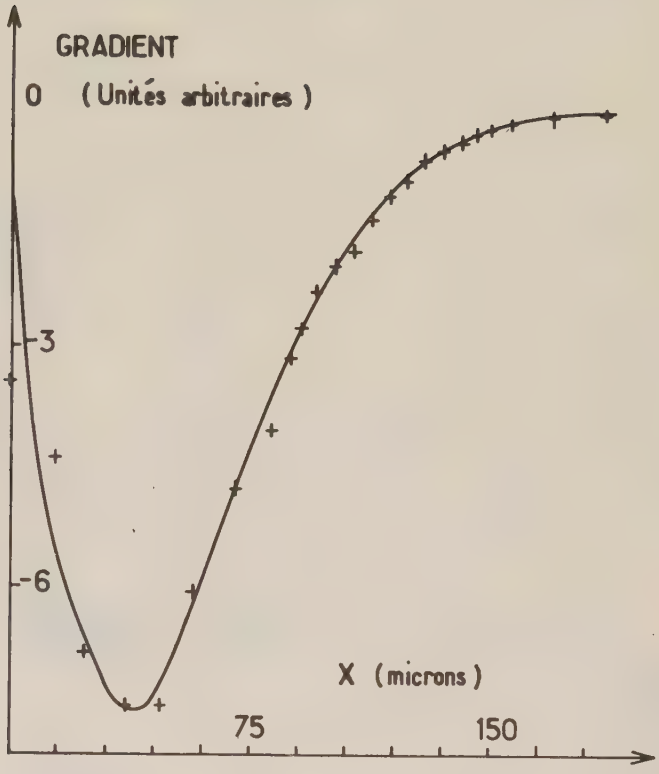
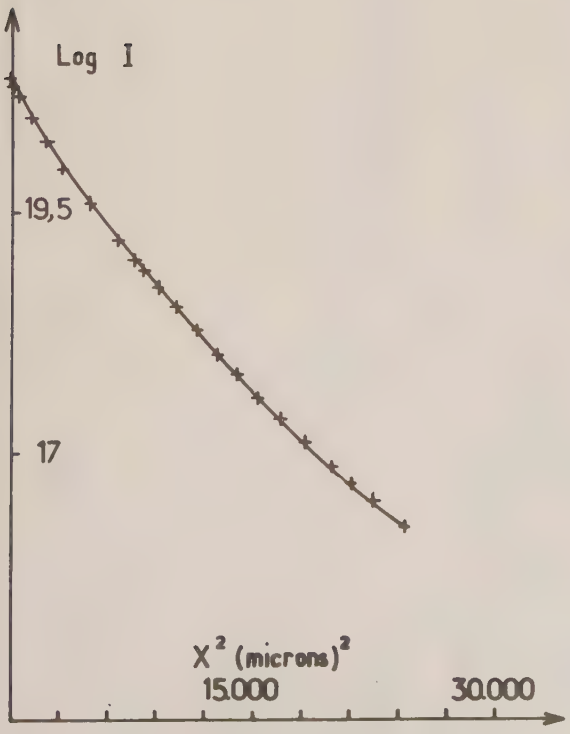


FIG .33

DETERMINATION DE D_{Pd^*} DANS Fe RECUIT 73 HEURES A 1200° C







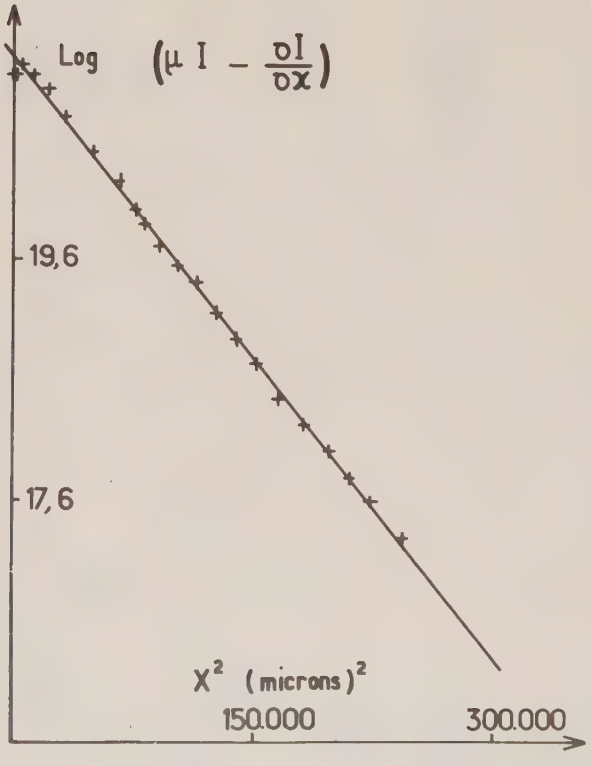
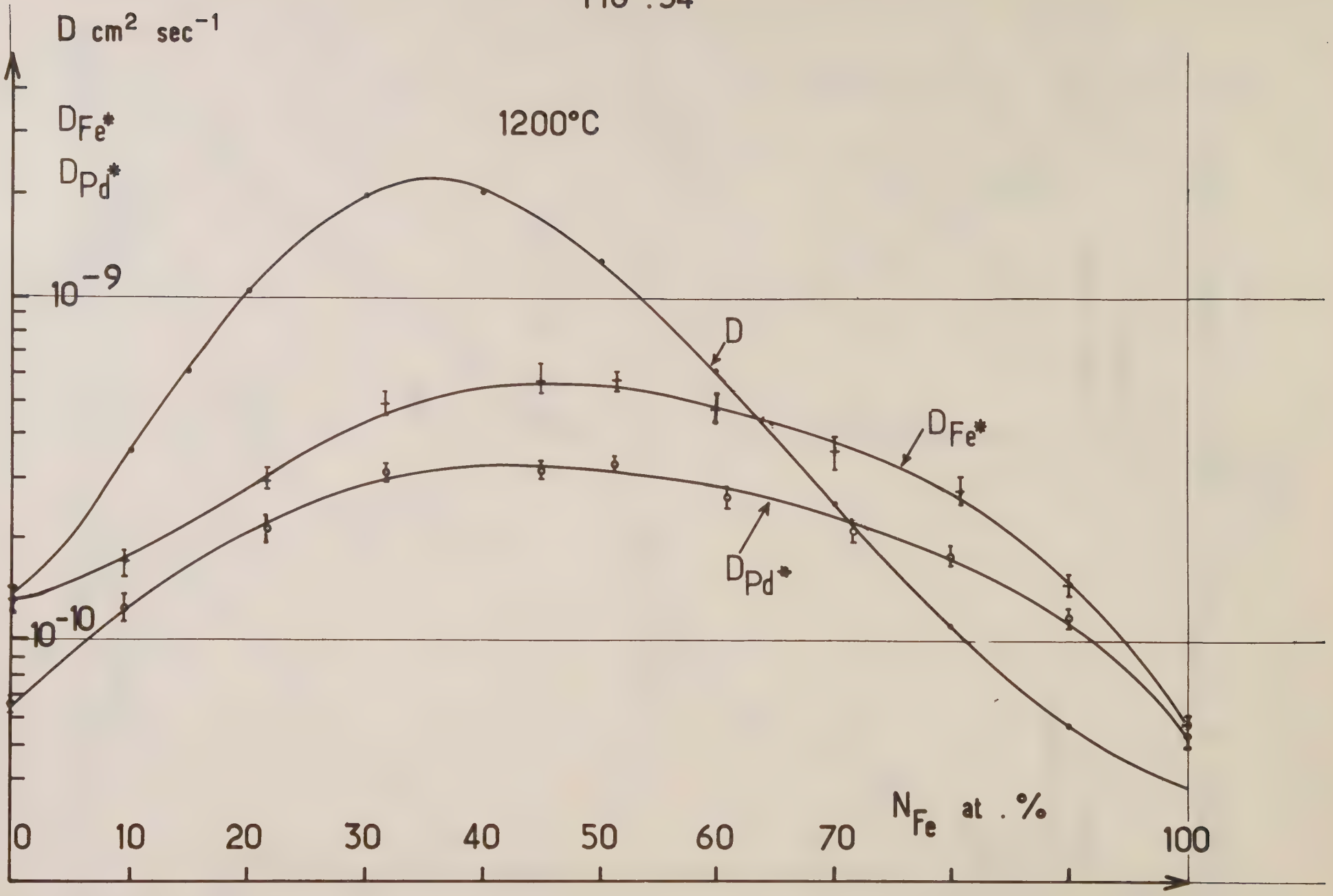


FIG .34


D cm² sec⁻¹
D_Fe*
D_Pd*
1200°C
10⁻⁹
10⁻¹⁰
D
D_Fe*
D_Pd*
0
10
20
30
40
50
60
70
N_Fe at . %
100

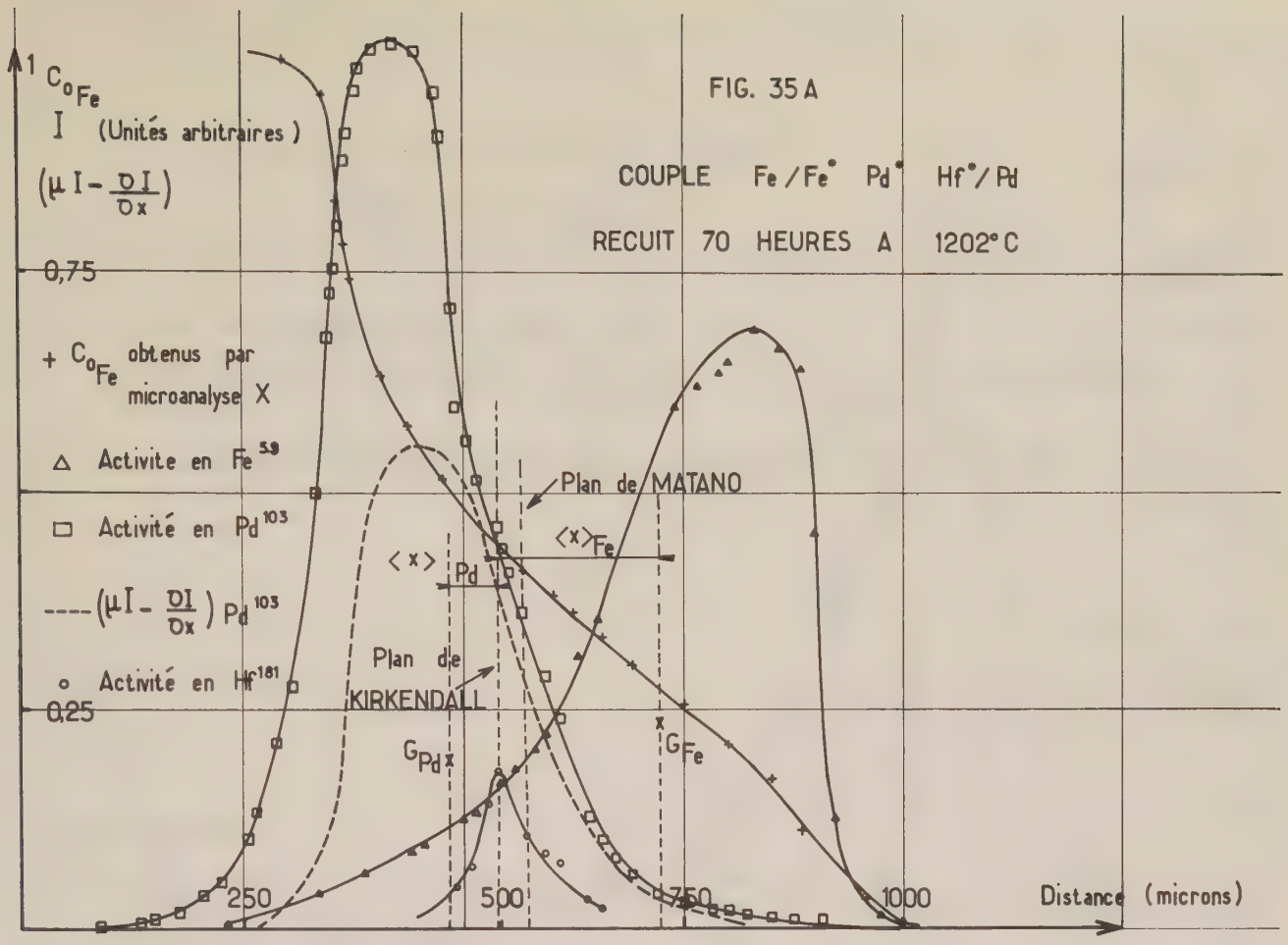


FIG. 35 A
COUPLE Fe / Fe* Pd* Hf* / Pd
RECUIT 70 HEURES A 1202° C
1
$C_{o_{Fe}}$
I (Unités arbitraires)
$(\mu I - \frac{\partial I}{\partial x})$
0,75
0,25
+ $C_{o_{Fe}}$ obtenus par microanalyse X
△ Activite en Fe^{59}
□ Activité en Pd^{103}
---- $(\mu I - \frac{\partial I}{\partial x})\ Pd^{103}$
○ Activité en Hf^{181}
Plan de MATANO
Plan de KIRKENDALL
$\langle x \rangle_{Pd}$
$\langle x \rangle_{Fe}$
G_{Pd}
G_{Fe}
250
500
750
1000
Distance (microns)

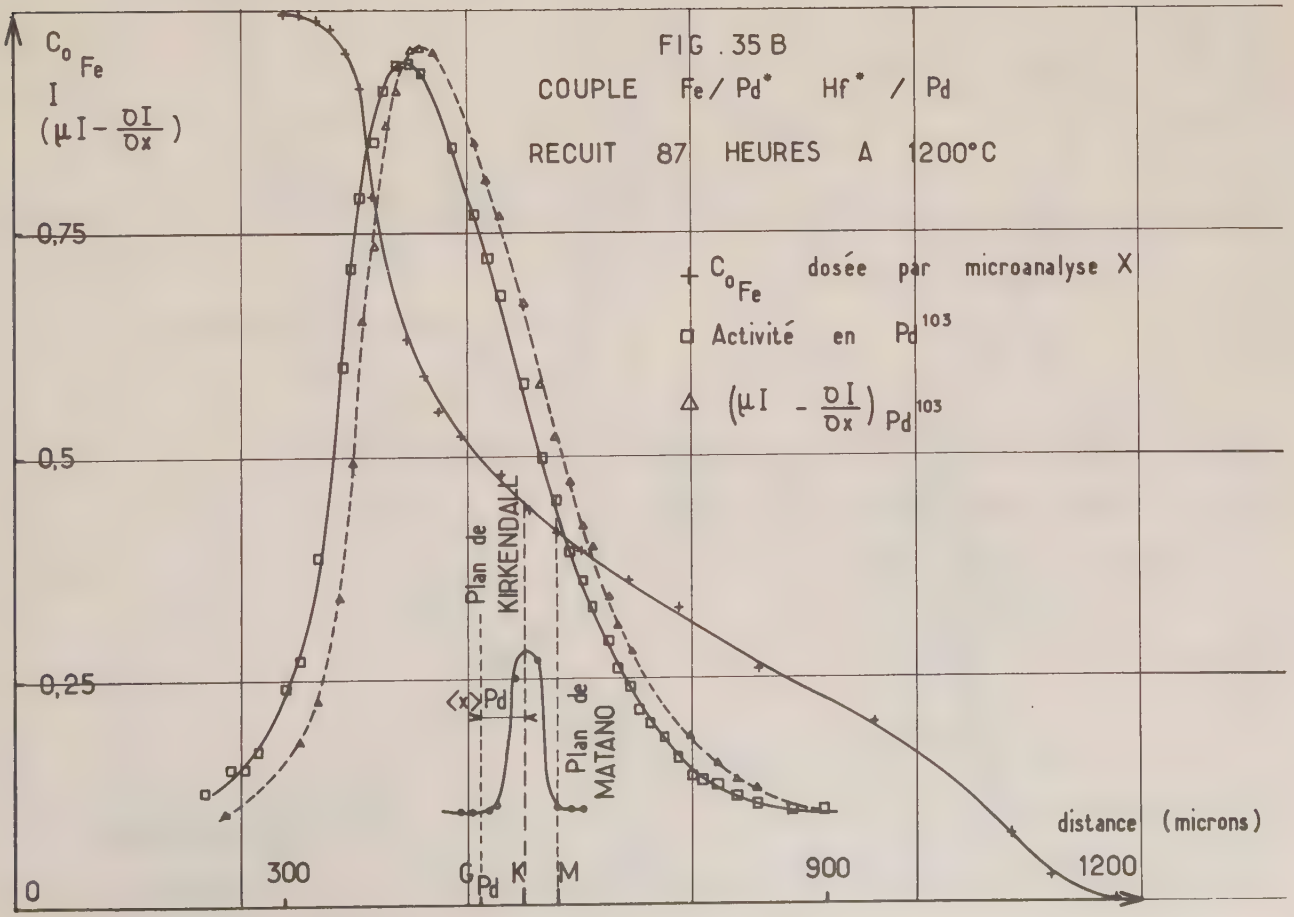


FIG. 35 B
COUPLE Fe / Pd* Hf* / Pd
RECUIT 87 HEURES A 1200°C
$C_{o_{Fe}}$
I
$(\mu I - \frac{\partial I}{\partial x})$
0,75
0,5
0,25
+ $C_{o_{Fe}}$ dosée par microanalyse X
□ Activité en Pd^{103}
△ $(\mu I - \frac{\partial I}{\partial x})\ Pd^{103}$
Plan de KIRKENDALL
Plan de MATANO
$\langle x \rangle_{Pd}$
0
300
G_{Pd}
K
M
900
1200
distance (microns)

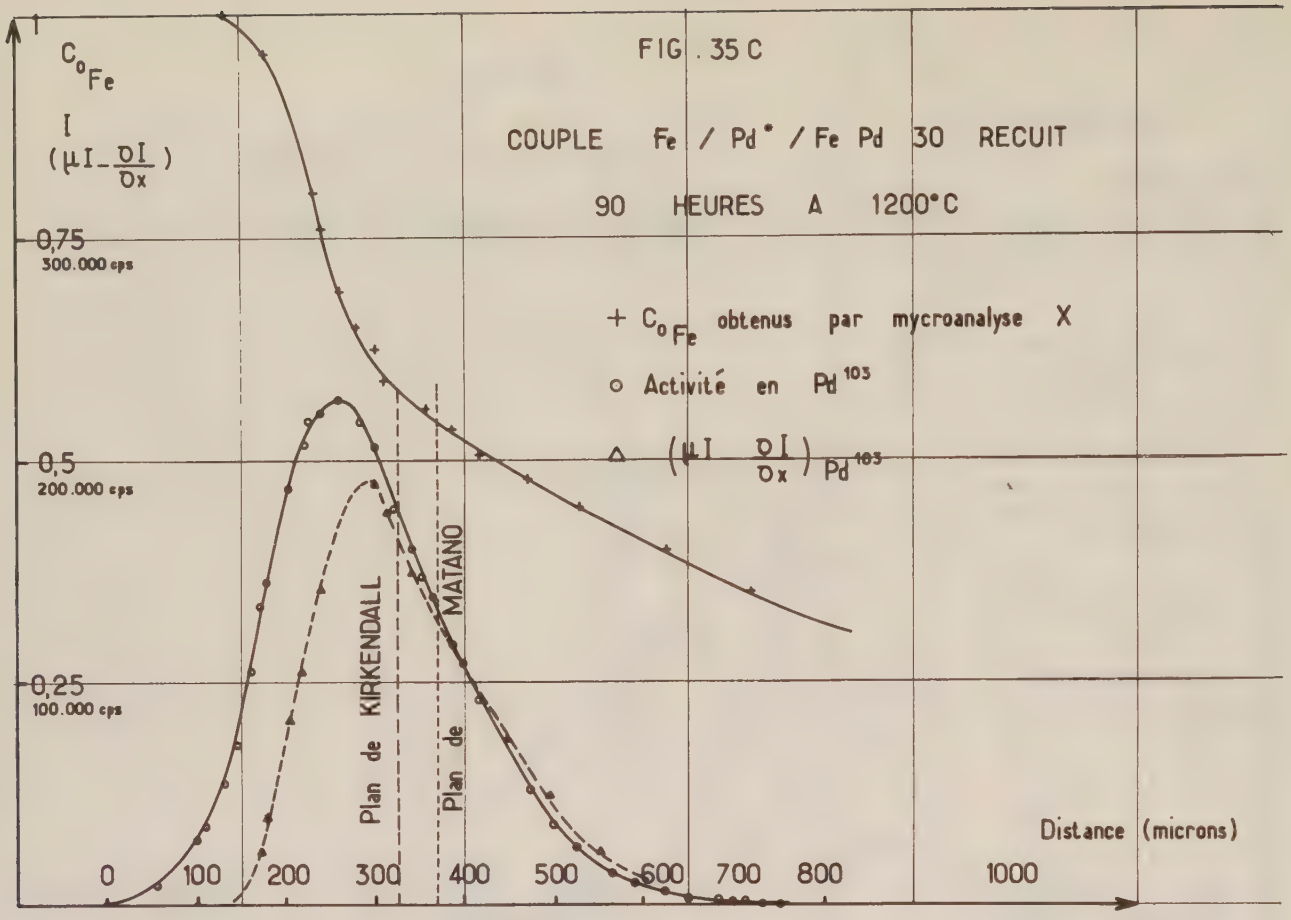


FIG . 35 C
COUPLE Fe / Pd* / Fe Pd 30 RECUIT
90 HEURES A 1200°C
$C_{o_{Fe}}$
$I\ (\mu I - \frac{\partial I}{\partial x})$
0,75
300.000 cps
0,5
200.000 cps
0,25
100.000 cps
+ $C_{o_{Fe}}$ obtenus par mycroanalyse X
o Activité en Pd^{103}
Δ $(\mu I - \frac{\partial I}{\partial x})_{Pd^{103}}$
Plan de KIRKENDALL
Plan de MATANO
Distance (microns)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
1000

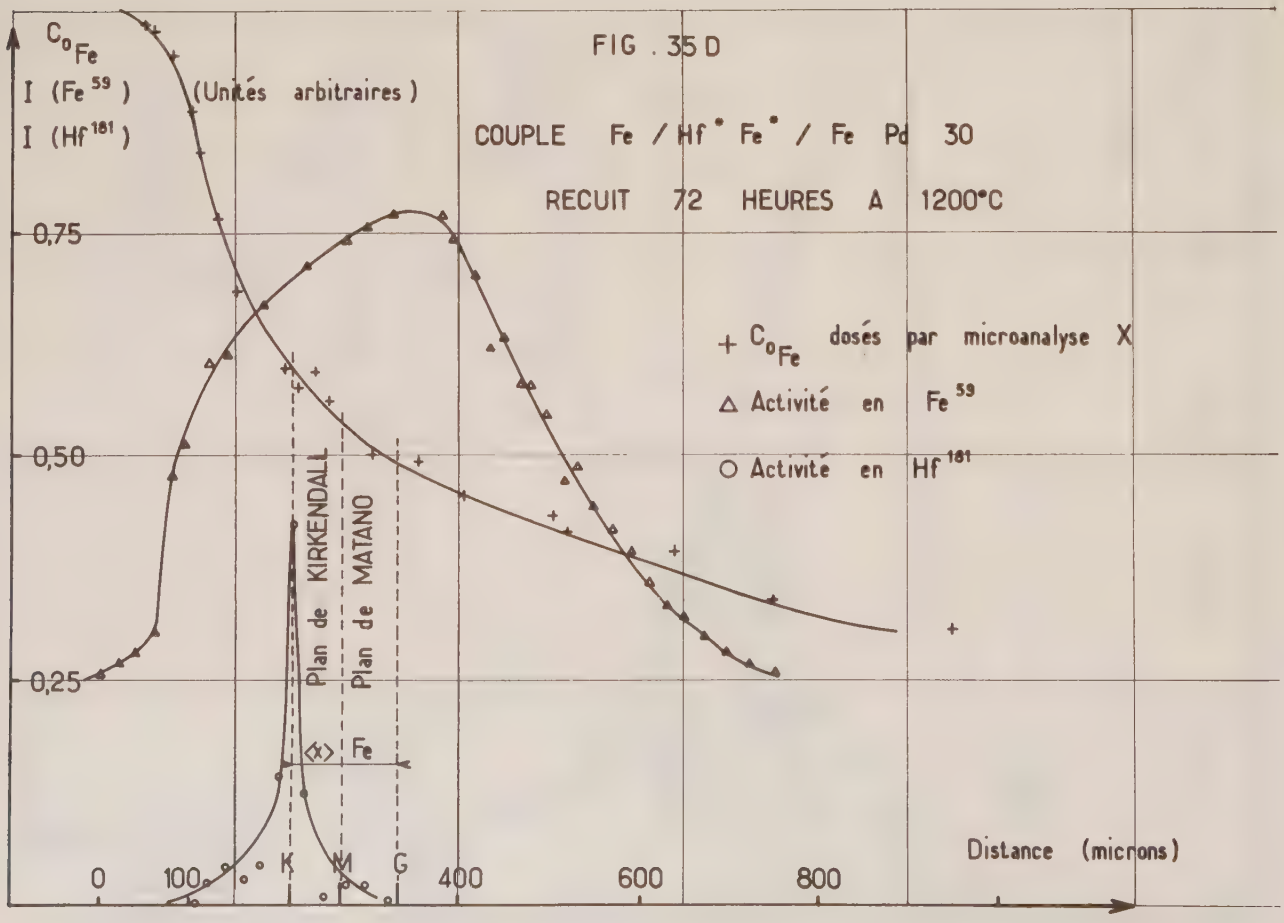


FIG . 35 D
COUPLE Fe / Hf* Fe* / Fe Pd 30
RECUIT 72 HEURES A 1200°C
$C_{o_{Fe}}$
I (Fe^{59}) (Unités arbitraires)
I (Hf^{181})
0,75
0,50
0,25
+ $C_{o_{Fe}}$ dosés par microanalyse X
Δ Activité en Fe^{59}
O Activité en Hf^{181}
Plan de KIRKENDALL
Plan de MATANO
⟨x⟩ Fe
K
M
G
Distance (microns)
0
100
400
600
800

FIG .36

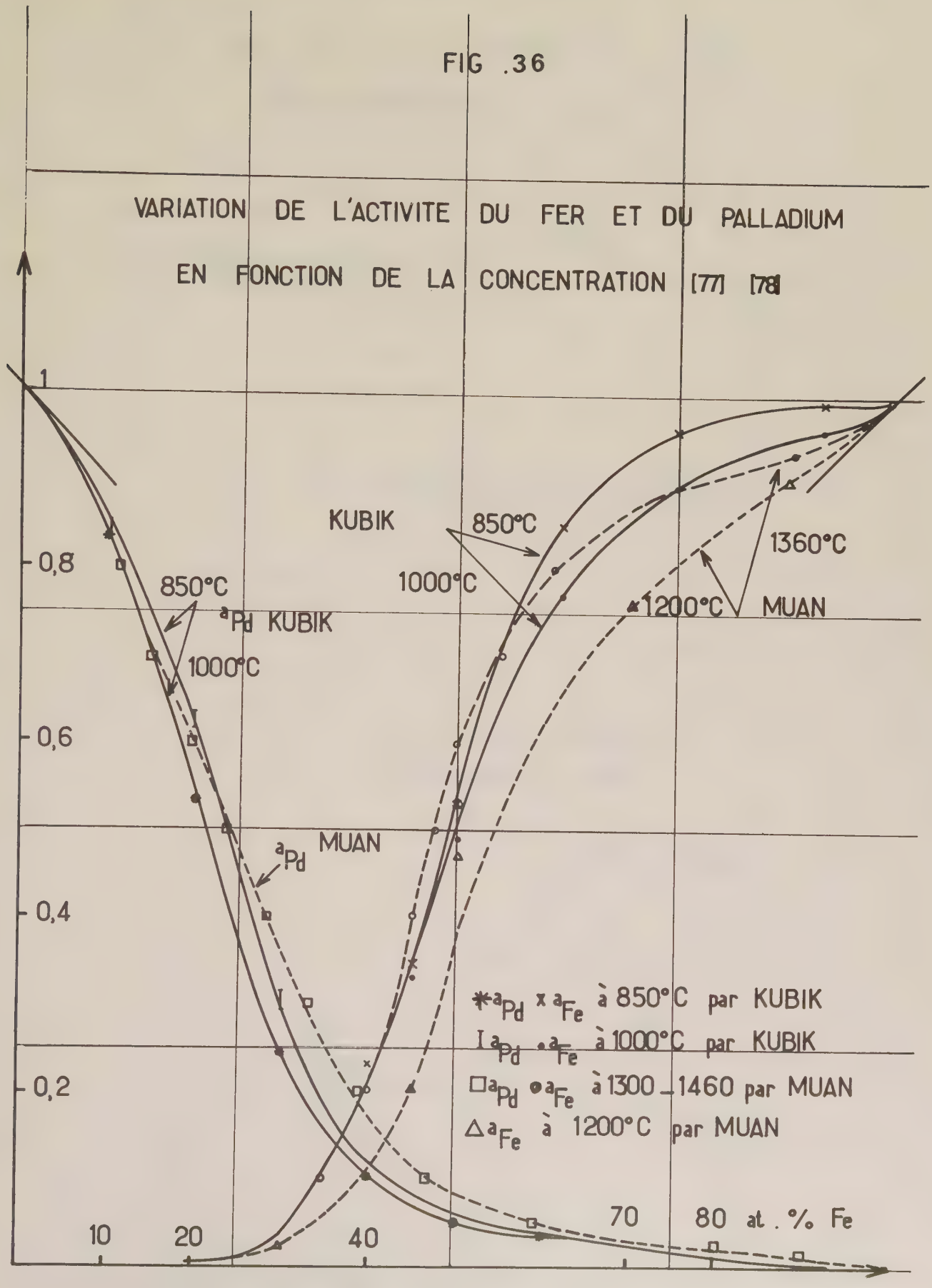
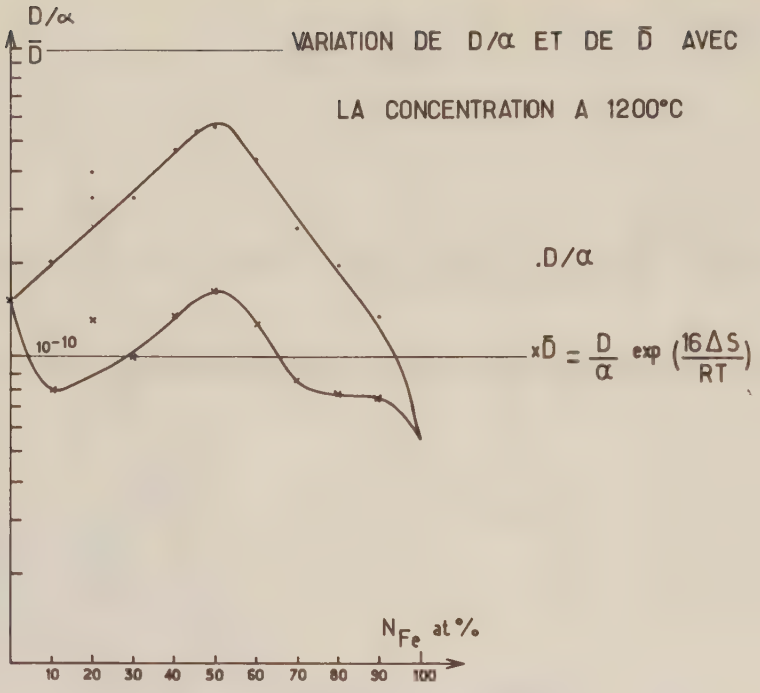
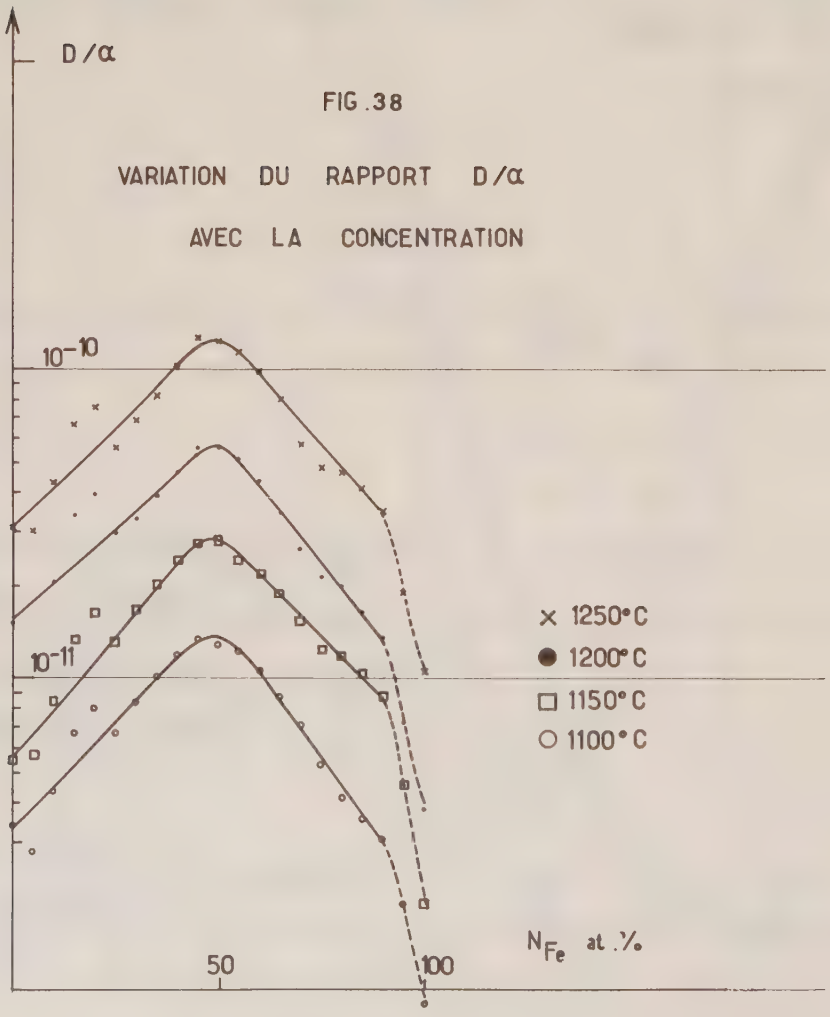

VARIATION DE L'ACTIVITE DU FER ET DU PALLADIUM
EN FONCTION DE LA CONCENTRATION [77] [78]
1
0,8
0,6
0,4
0,2
KUBIK
850°C
1000°C
1360°C
1200°C
MUAN
850°C
^{a}Pd KUBIK
1000°C
^{a}Pd
MUAN
* ^{a}Pd x ^{a}Fe à 850°C par KUBIK
I ^{a}Pd • ^{a}Fe à 1000°C par KUBIK
□ ^{a}Pd ● ^{a}Fe à 1300 _ 1460 par MUAN
△ ^{a}Fe à 1200°C par MUAN
10
20
40
70
80 at . % Fe

FIG . 37


D/α
D̄
VARIATION DE D/α ET DE D̄ AVEC
LA CONCENTRATION A 1200°C
.D/α
×D̄ = D/α exp (16ΔS/RT)
10⁻¹⁰
N_Fe at %
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100


D/α
FIG .38
VARIATION DU RAPPORT D/α
AVEC LA CONCENTRATION
10⁻¹⁰
10⁻¹¹
× 1250°C
● 1200°C
□ 1150°C
○ 1100°C
N_Fe at .%
50
100

VARIATION DE D_{Pd} ET D_F EN FONCTION DE T_f/T

FIG.39

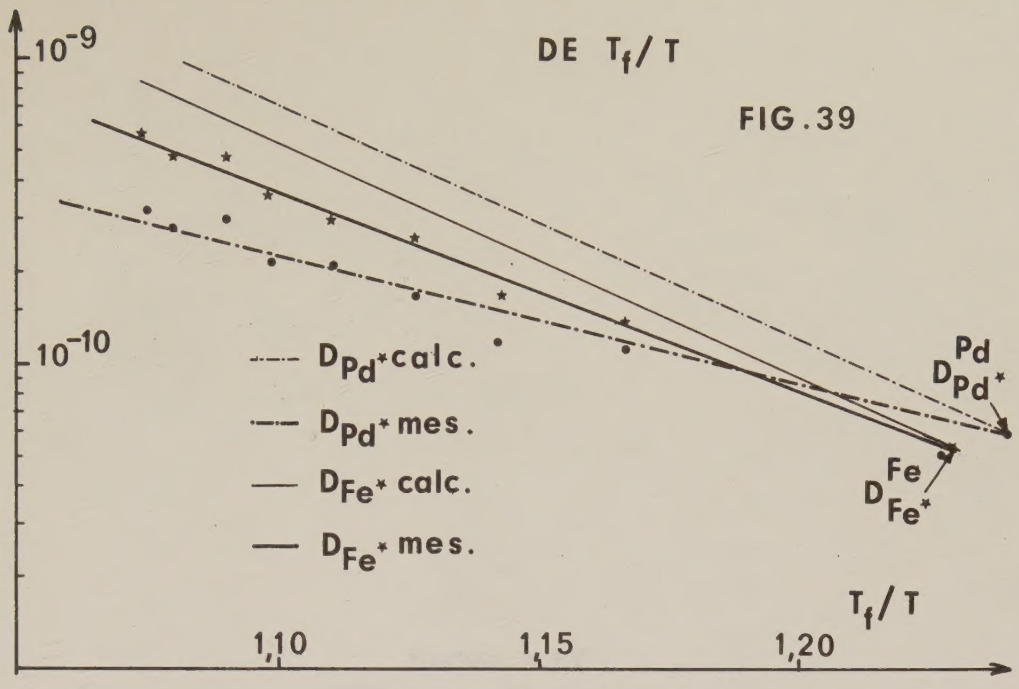
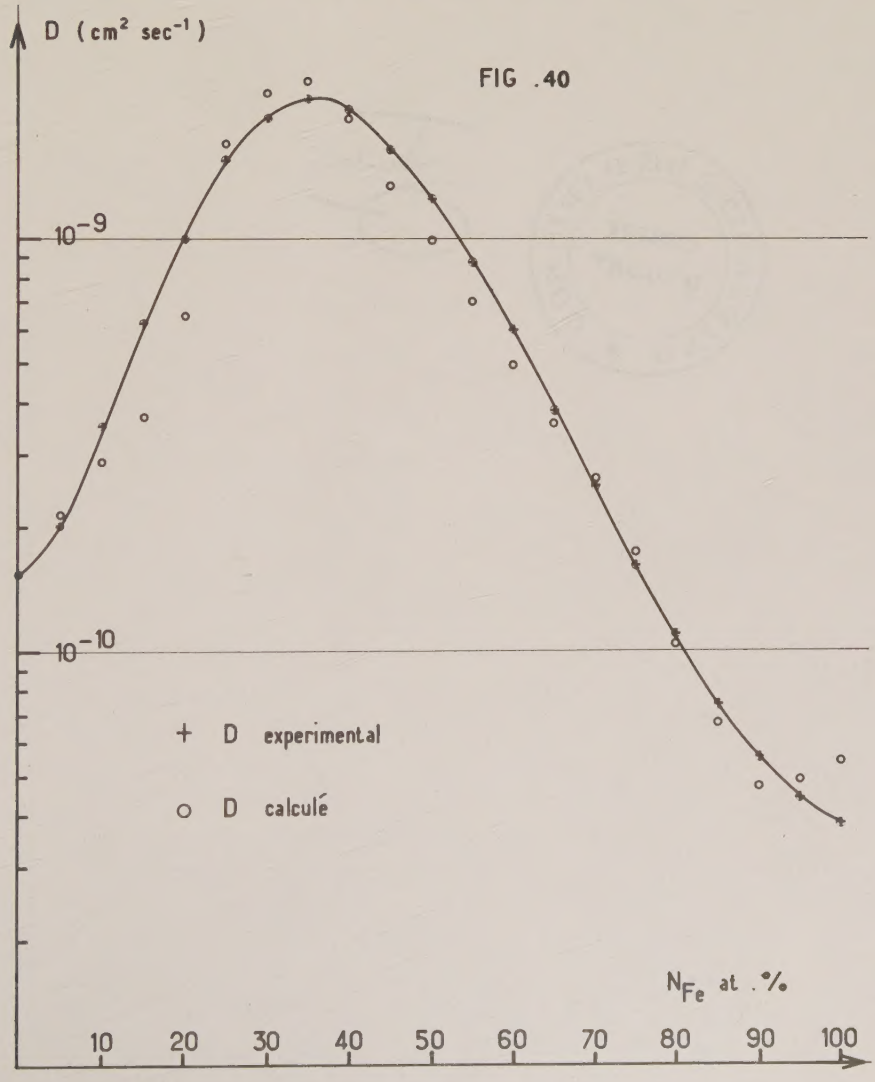


FIG .40



Vu et approuvé

ORSAY, le 26 octobre 1972

Le Vice-Président du Centre d'Orsay